

**Untersuchung des Benetzungsverhaltens  
von modifizierten und unmodifizierten  
Polyamidmembranen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereichs Chemie

der Universität GH Essen

vorgelegt von

Christian Liko

aus Herten

Essen 2000

Datum der mündlichen Prüfung: 05.05.2000

Vorsitzender: Prof. Dr. F. Bandermann

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Staude

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Rehage

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben.

---

Christian Liko

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. Januar 1997 bis 30. Juni 1999 am Institut für Technische Chemie des Fachbereiches Chemie der Universität GH Essen unter der Leitung von Prof. Dr. E. Staude angefertigt.

Ich danke:

Herrn Prof. Dr. E. Staude,  
für die Überlassung des Themas, für seine Unterstützung, seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für die gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit,

Herrn Prof. Dr. H. Rehage, Universität GH Essen,  
für die Zusammenarbeit bei der Beschaffung eines videogestützten optischen Kontaktwinkelmeßgerätes und für die Übernahme des Korreferates,

Herrn Prof. Dr. A. W. Neumann, Toronto, Kanada,  
für die intensiven Diskussionen über Kontaktwinkelbestimmung und Linienspannung,

Frau M. Keller, GKSS, Teltow,  
für die kraftfeldmikroskopischen Aufnahmen,

allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die durch ihre Anregungen und ihre stete Diskussionsbereitschaft zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

**Meiner Familie**

---

## Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung</b>                     | <b>3</b>  |
| 2.1      | Einleitung   | 3         |
| 2.2      | Problemstellung  | 7         |
| 2.3      | Zielsetzung  | 8         |
| <b>3</b> | <b>Grundlagen</b>  | <b>10</b> |
| 3.1      | Polyamide als Membranmaterial  | 10        |
| 3.2      | Modifizierung von Polyamiden   | 10        |
| 3.2.1    | Reaktionen in Lösung   | 11        |
| 3.2.2    | Reaktionen an Polyamidmembranen  | 11        |
| 3.3      | Membranherstellung nach dem Phaseninversionsprozeß                     | 12        |
| 3.4      | Membrancharakterisierung   | 13        |
| 3.4.1    | Ultrafiltrationseigenschaften  | 14        |
| 3.4.2    | Transportmodelle   | 18        |
| 3.4.3    | Elektrokinetische Charakterisierung                                    | 21        |
| 3.4.3.1  | Elektrochemische Doppelschicht   | 22        |
| 3.4.3.2  | Zetapotential  | 23        |
| 3.4.3.3  | Meßanordnung   | 25        |
| 3.4.4    | Benetzungsverhalten  | 26        |
| 3.4.4.1  | Kontaktwinkel-Meßmethoden  | 31        |
| 3.4.4.2  | Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung                        | 33        |
| 3.4.4.3  | Methoden zur Berechnung der freien Oberflächenenergien von Festkörpern | 35        |
| 3.4.5    | Kraftfeldmikroskopie   | 38        |
| <b>4</b> | <b>Experimenteller Teil</b>  | <b>40</b> |
| 4.1      | Ausgangsmaterial   | 40        |
| 4.2      | Herstellung der Membranen  | 40        |
| 4.3      | Membranmodifizierung   | 41        |
| 4.3.1    | N-Chlorierung der PA-Membran   | 43        |
| 4.3.2    | Radikalische Pfropfcopolymerisation der N-chlorierten PA-Membran       | 43        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.3.2.1  | Bestimmung des Pfröpfungsgrades von mit GylMA umgesetzten PA-Membranen                    | 44        |
| 4.3.3    | Umsetzung mit Trimethylamin/HCl   | 44        |
| 4.3.4    | Umsetzung mit Dinatriumiminodiacetat  | 45        |
| 4.3.5    | Umsetzung mit Taurin  | 45        |
| 4.3.6    | Umsetzung mit Sarcosin  | 46        |
| 4.3.7    | Hydrolyse   | 46        |
| 4.4      | Bestimmung der Ultrafiltrationseigenschaften  | 47        |
| 4.4.1    | Ultrafiltrationsapparatur   | 47        |
| 4.4.2    | Versuchsdurchführung  | 49        |
| 4.4.3    | Ermittlung der Molmassenausschlußgrenze   | 49        |
| 4.5      | Elektrokinetische Charakterisierung   | 50        |
| 4.5.1    | Überströmmessungen  | 50        |
| 4.5.1.1  | Meßapparatur zur Messung des Strömungspotentials bei Überströmung                         | 51        |
| 4.5.1.2  | Durchführung der Überströmmessung   | 52        |
| 4.5.2    | Durchströmmessungen   | 53        |
| 4.5.2.1  | Meßapparatur zur Messung des Strömungspotentials bei Durchströmung                        | 54        |
| 4.5.2.2  | Durchführung der Durchströmmessung  | 55        |
| 4.6      | Benetzungsverhalten der Membranen   | 56        |
| 4.6.1    | Meßapparatur  | 56        |
| 4.6.2    | Messung der Kontaktwinkel   | 57        |
| 4.6.2.1  | Eingeschlossene-Blase- bzw. Captive-bubble-Methode  | 57        |
| 4.6.2.2  | Aufliegender-Tropfen- bzw. Sessile-drop-Methode   | 57        |
| 4.6.2.3  | Bestimmung der Oberflächenenergie von modifizierten und unmodifizierten Polyamidmembranen | 58        |
| <b>5</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>  | <b>60</b> |
| 5.1      | Membranherstellung  | 60        |
| 5.2      | Membranmodifizierung  | 61        |
| 5.3      | Ultrafiltrationseigenschaften   | 63        |
| 5.3.1    | Wasser- und Produktflüsse   | 63        |
| 5.3.1.1  | Wasserflüsse  | 63        |
| 5.3.1.2  | Produktflüsse   | 66        |
| 5.3.2    | Molmassenausschlußgrenze (MWCO)   | 69        |
| 5.4      | Elektrokinetische Charakterisierung   | 73        |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 5.4.1    | Strömungspotentiale aus Durchströmmessungen                  | 73         |
| 5.4.2    | Strömungspotentiale aus Überströmmessungen                   | 77         |
| 5.5      | Kontaktwinkelmessungen                                       | 82         |
| 5.5.1    | Statische Kontaktwinkelmessungen                             | 82         |
| 5.5.2    | Dynamische Kontaktwinkelmessung                              | 86         |
| 5.5.3    | Bestimmung der freien Oberflächenenergie                     | 90         |
| 5.6      | Kraftfeldmikroskopie   | 96         |
| <b>6</b> | <b>Abschließende Betrachtungen</b>                           | <b>103</b> |
| <b>7</b> | <b>Ausblick</b>  | <b>107</b> |
| <b>8</b> | <b>Literaturverzeichnis</b>                                  | <b>108</b> |
| <b>9</b> | <b>Anhang</b>  | <b>113</b> |
| 9.1      | Geräteliste  | 113        |
| 9.1.1    | UF-Apparatur   | 113        |
| 9.1.2    | Strömungspotentialapparatur für Durchströmmessungen          | 113        |
| 9.1.3    | Strömungspotentialapparatur für Überströmmessungen           | 114        |
| 9.1.4    | Gelpermeationschromatographie                                | 114        |
| 9.1.5    | Kraftfeldmikroskop (mit freundlicher Unterstützung der GKSS) | 114        |
| 9.1.6    | Kontaktwinkelmeßapparatur                                    | 114        |
| 9.1.7    | Sonstige Geräte  | 115        |
| 9.2      | Chemikalienliste   | 115        |



| <b>Abkürzungen</b> | <b>Bedeutung</b>   |
|--------------------|--|
| AFM                | Atomic Force Microscopy (Kraftfeldmikroskopie)                         |
| BSA                | Bovinseryumalbumin   |
| CA                 | Celluloseacetat  |
| DG                 | Pfropfungsgrad (degree of grafting)                                    |
| DMAc               | N,N-Dimethylacetamid   |
| DMSO               | Dimethylsulfoxid   |
| ED                 | Elektrodialyse   |
| GPC                | Gelpermeationschromatographie  |
| GylMA              | Glycidylmethacrylat  |
| HEMA               | Hydroxyethylmethacrylat  |
| HSA                | Humanseryumalbumin   |
| IEP                | Isoelektrischer Punkt  |
| MF                 | Mikrofiltration  |
| NMP                | N-Methylpyrrolidon   |
| PA                 | Polyamid   |
| PA 6-3-T           | Polyamid Trogamid T der Firma Dynamit Nobel                            |
| PA-E               | mit GylMA umgesetzte Trogamid T-Membran                                |
| PA-I               | mit Iminodiacetat umgesetzte PA-E-Membran                              |
| PAN                | Polyacrylnitril  |
| PA-N               | mit Trimethylamin umgesetzte PA-E-Membran                              |
| PA-OH              | mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lsg. hydrolysierte PA-EPO-Membran |
| PA-S               | mit Sarcosin umgesetzte PA-E-Membran                                   |
| PA-T               | mit Taurin umgesetzte PA-E-Membran                                     |
| PES                | Polyethersulfon  |
| PMMA               | Polymethylmethacrylat  |
| PS                 | Polystyrol   |
| PSFM               | Pneumatic Scanning Force Microscopy                                    |
| PSU                | Polysulfon   |
| PTFE               | Polytetrafluorethylen  |
| PTK                | Phasentransferkatalyse   |
| PVC                | Polyvinylchlorid   |
| PVDF               | Polyvinylidenfluorid   |
| RO                 | Reversosmose   |
| TBAHS              | Tetrabutylammoniumhydrogensulfat                                       |
| UF                 | Ultrafiltration  |

| Symbol           | Bedeutung  | Einheit  |
|------------------|--|--|
| A                | geometrische Größe                                 |  |
| c                | Konzentration                                      | kg m <sup>-3</sup>                               |
| c <sub>b</sub>   | Konzentration im Hauptstrom                        | mol L <sup>-1</sup>                              |
| c <sub>P</sub>   | Konzentration im Permeat                           | mol L <sup>-1</sup>                              |
| c <sub>R</sub>   | Konzentration im Retentat                          | mol L <sup>-1</sup>                              |
| c <sub>w</sub>   | Konzentration an der Membran                       | mol L <sup>-1</sup>                              |
| c <sub>x</sub>   | Festionenkonzentration                             | mol m <sup>-3</sup>                              |
| D, d             | Membrandicke                                       | µm   |
| D <sub>s</sub>   | Diffusionskoeffizient                              | cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>                  |
| E <sub>S</sub>   | Strömungspotential                                 | V  |
| F                | Membranfläche                                      | cm <sup>2</sup>                                  |
| F                | FARADAY-Konstante (96485)                          | C mol <sup>-1</sup>                              |
| J <sub>v</sub>   | Volumenfluß  | cm <sup>3</sup> cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> |
| K                | Kelvin   |  |
| L                | geometrische Größe                                 | cm   |
| L <sub>P</sub>   | hydraulische Permeabilität                         | cm s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>              |
| m                | Masse  | g  |
| M <sub>100</sub> | molekulare Trenngrenze für einen Rückhalt von 100% | g mol <sup>-1</sup>                              |
| M <sub>w</sub>   | mittlere Molmasse                                  | g mol <sup>-1</sup>                              |
| N                | Gesamtzahl der Punkte in der Matrix                |  |
| p                | Druck  | Pa   |
| Δp, ΔP           | Druckdifferenz                                     | Pa   |
| pK <sub>A</sub>  | Dissoziationskonstante                             |  |
| R                | Rückhalt   |  |
| R, r             | Porenradius  | cm   |
| R <sub>a</sub>   | mittlere Rauigkeit                                 | nm   |
| r <sub>c</sub>   | lokaler Radius der Kontaktlinie                    | m  |
| r <sub>M</sub>   | Molekülradius                                      | nm   |
| R <sub>M</sub>   | Membranwiderstand                                  | Pa s cm <sup>-1</sup>                            |
| R <sub>δ</sub>   | Gelschichtwiderstand                               | Pa s cm <sup>-1</sup>                            |
| s                | Siebkoeffizient                                    |  |
| T, t             | Zeit   | s  |
| V                | Volumen  | cm <sup>3</sup>                                  |
| x                | Dicke der Grenzschicht                             | cm   |
| Z <sub>i</sub>   | Höhe des i-ten Punktes über dem Referenzwert       |  |
| $\bar{Z}$        | arithmetisches Mittel der Höhen                    |  |

| Symbol                         | Bedeutung                               | Einheit                     |
|--------------------------------|---|-----------------------------|
| $\alpha$                       | Filterkuchenwiderstand                  | $\text{kg m}^{-3}$          |
| $\beta$                        | Membranwiderstand                       | $\text{m}^{-1}$             |
| $\gamma_s^d, \gamma_l^d$       | Dispersionskomponenten                  | $\text{mN m}^{-1}$          |
| $\gamma_s^p, \gamma_l^p$       | polare Komponenten                      | $\text{mN m}^{-1}$          |
| $\gamma_s^{LW}, \gamma_l^{LW}$ | Lifshitz-van der Waals-Komponente       | $\text{mN m}^{-1}$          |
| $\gamma_s^-, \gamma_l^-$       | Elektronendonator-Parameter             | $\text{mN m}^{-1}$          |
| $\gamma_s^+, \gamma_l^+$       | Elektronenakzeptor-Parameter            | $\text{mN m}^{-1}$          |
| $\varepsilon$                  | Anteil der freien Porenfläche           |                             |
| $\varepsilon_0$                | elektrische Feldkonstante               | $\text{F m}^{-1}$           |
| $\varepsilon_r$                | relative Dielektrizitätskonstante       |                             |
| $\gamma_{lv}, \gamma_l$        | Oberflächenspannung (liquid/vapour)     | $\text{mN m}^{-1}$          |
| $\gamma_{sl}$                  | Grenzflächenspannung (solid/liquid)     | $\text{mN m}^{-1}$          |
| $\gamma_{sv}, \gamma_s$        | freie Oberflächenenergie (solid/vapour) | $\text{mN m}^{-1}$          |
| $\eta$                         | dynamische Viskosität                   | $\text{Pa s}$               |
| $\kappa$                       | spezifische Leitfähigkeit               | $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ |
| $\kappa_{gs}$                  | Krümmung der Dreiphasen-Linie           | $\text{cm}^{-1}$            |
| $\theta$                       | Kontaktwinkel                           | $^\circ$                    |
| $\tau$                         | Linienspannung                          | $\mu\text{J m}^{-1}$        |
| $\omega$                       | Feststoffgehalt                         | $\text{m kg}^{-1}$          |
| $\zeta$                        | Zetapotential                           | V                           |

## 1 Zusammenfassung

Aus Polyamiden können nach dem Phaseninversionsverfahren Membranen hergestellt werden, die zur Stofftrennung in druckbetriebenen Trennprozessen wie der Ultrafiltration (UF) und der Mikrofiltration (MF) dienen. Als Ausgangspolymer diente das aliphatisch-aromatische Polyamid Trogamid T der Firma Dynamit Nobel, das sich durch seine mechanische Stabilität und seine Beständigkeit gegenüber einer Vielzahl von chemischen Verbindungen, insbesondere gegenüber verdünnten Mineralsäuren, auszeichnet.

Diese Arbeit befaßt sich mit der heterogenen Modifizierung von Membranen aus dem Ausgangspolymer unter Erhalt hoher Produktflüsse und mit der Charakterisierung der Oberflächen. Die Herstellungsparameter wurden so gewählt, daß die Membranen von ihren Porengrößen her in den Übergangsbereich zwischen Ultra- und Mikrofiltration eingeordnet werden können. Durch redoxinitiierte radikalische Pfropfcopolymerisation von Glycidylmethacrylat (GylMA) auf die N-chlorierte PA-Membran und anschließende Derivatisierung der eingeführten Epoxy-Gruppen konnte der Ladungszustand der Membranoberfläche variiert werden. Negativ geladene, neutrale und positiv geladene Membranoberflächen konnten durch Reaktion mit unterschiedlichen nucleophilen Agentien erhalten werden. Auftretende Oberflächenpfropfung und eine teilweise Temperung der Membranen unter den Reaktionsbedingungen der Derivatisierungen führten zu Strukturveränderungen und Dickenwachstum der Membranen. Die Folge davon ist eine Porenradienverkleinerung, die mit einer Flußminderung einhergeht.

Zur Charakterisierung der Filtrationseigenschaften der Membranen wurden die Volumenflüsse von reinem Wasser (Wasserwert) und einer wäßrigen Dextran-Lösung mit breiter Molmassenverteilung (Produktflüsse) bei Drücken von 1, 2 und 3 bar ermittelt. Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden die Konzentrationen der einzelnen Dextrane mit unterschiedlicher Molmasse in den jeweiligen Permeaten und Retentaten bestimmt. Aus diesen Daten wurden die Rückhalte und die Siebkoeffizienten der Membranen berechnet. Die Auswertung der Siebkoeffizienten- und Rückhaltekurven lieferte die Molmassenausschlußgrenzen. Die Ergebnisse zeigten, daß, wie vorhergesagt, die molekularen Trenngrenzen der unmodifizierten Membranen durch die heterogenen chemischen Umsetzungen in den Bereich von UF-Membranen verschoben werden.

Zur Überprüfung der Homogenität und der Rauigkeit der Membranen wurden kraftfeld-mikroskopische Aufnahmen von den unmodifizierten und modifizierten Membranen angefertigt. Die erhaltenen Bilder geben die Oberflächentopologie der einzelnen Membranen

wieder und bestätigen, daß mit jedem Modifizierungsschritt die Membranoberfläche homogener wird. Herstellungsspuren, die bei der unmodifizierten Membran noch sichtbar sind, werden durch die Pfcopolymerisation und die anschließenden Derivatisierungen vollständig ausgeglichen. Allerdings sind bei allen modifizierten Membranen, außer der neutralen PA-OH-Membran, Domänen unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheit weiterhin sichtbar, die zum einen auf Oberflächendefekte zurückzuführen sind, und zum anderen die Wechselwirkungen zwischen der Cantileverspitze und den Festladungen der Membran widerspiegeln. Außerdem hat sich gezeigt, daß zur exakten Angabe der mittleren Rauigkeit die bei der Kraftfeldmikroskopie abgetasteten Bereiche von  $140\text{ }\mu\text{m} \cdot 140\text{ }\mu\text{m}$  zu klein waren.

Eine weitere Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften erfolgte mittels Messung der Kontaktwinkel Luft/Wasser/Membran, Hexan/Wasser/Membran und Octan/Wasser/Membran. Aus den gewonnenen Daten konnten die freien Oberflächenenergien der modifizierten und unmodifizierten Membranen berechnet werden. Aus dem Benetzungsverhalten gegenüber Wasser wurden Aussagen über die Hydrophilie der Membranen erhalten. Bei der Interpretation der Ergebnisse müssen Faktoren wie Heterogenitäten, Oberflächenrauigkeit und die Quellbarkeit des Polymermaterials, die die Meßergebnisse stark beeinflussen und die zu einer großen Streuung der Meßergebnisse führen, berücksichtigt werden.

Messungen des Strömungspotentials in Über- und Durchströmung lieferten Aussagen über den Ladungszustand der Membranen und über den Erfolg der chemischen Umsetzung der Membranen. Aus den druckabhängigen Durchströmmessungen des Strömungspotentials konnte die erfolgreiche Pfcopolymerisation mit GylMA bestätigt werden. Die gleiche Aussage kann auch für die Quarternisierungsreaktion mit Trimethylamin/HCl zur basischen Ionenaustauschermembran gemacht werden. Die Umsetzung der gepfropften Membran zur sauren Ionenaustauschermembran mit Dinatriumiminodiacetat und die zur neutralen Membran konnten erst durch die pH-Wert-abhängigen Messungen bestätigt werden. Hier konnte eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes (IEP) festgestellt werden. Bei den Überströmmessungen konnte die bei den Durchströmmessungen gefundenen Abhängigkeiten zwischen Pfropfungsgrad und Strömungspotential nicht aufgezeigt werden. Die gefundenen pH-Wert-abhängigen Potentiale sind für Membranen eines Modifizierungstyps nahezu identisch und unabhängig vom Pfropfungsgrad. Die Abweichungen fallen in den Fehlerbereich der Meßwertbestimmung.

## 2 Einleitung, Problemstellung und Zielsetzung

### 2.1 Einleitung

Pflanzliche und tierische Zellen stehen mit ihrer Umgebung über die Zelle abgrenzende Membranen (lat. *membrana*, Häutchen) in einem dauernden Stoff-, Informations- und Energieaustausch. Atome, Moleküle oder Ionen können diese Barriere passiv, mit Hilfe von Carriern, und aktiv überwinden /1/. Die Geschwindigkeit der Passage wird durch die jeweils vorhandene treibende Kraft, eine Druck-, Konzentrations-, elektrische Potential- oder Temperaturdifferenz und die Beweglichkeit der Stoffe in der Membranmatrix bestimmt. An diesen biologischen Vorbildern orientierte sich die Entwicklung technischer Membranen aus Polymeren, die heute in vielen verschiedenen Membrantrennprozessen eingesetzt werden. Diese dienen zur Separation von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen. Vorteile gegenüber den herkömmlichen konkurrierenden Trennverfahren Rektifikation, Extraktion und Kristallisation liegen im geringeren Energieverbrauch und in der schonenden Abtrennung. Hieraus begründet sich auch das wachsende Interesse der Industrie an den unterschiedlichen Membrantrennprozessen. Vor allem in den Bereichen Lebensmittelchemie, Biotechnologie und Pharmazie bieten diese Verfahren eine Möglichkeit zur Trennung von temperaturempfindlichen Substanzen, da sie bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Die weltweit bedeutendste Anwendung von Membrantrennprozessen ist die Dialyse, ein Verfahren das vor allem zur Blutentgiftung eingesetzt wird. Andere technisch genutzte Prozesse sind die Elektrodialyse (ED), z. B. zur Meerwasserentsalzung und Kesselwasseraufbereitung, die Gasseparation zur Herstellung von Inertgasen und die Ultrafiltration. Ein Beispiel für die wirtschaftliche Nutzung dieses Verfahrens ist das Recycling von Wasserlacken. Hierunter versteht man die Abwasserreinigung und die Wertstoffrückgewinnung beim Lackieren von Automobilen, Maschinen und Möbeln. Weitere Einsatzgebiete findet die Ultrafiltration in der Milchwirtschaft, bei der aus Molke hochwertige Proteine gewonnen werden, und in der Papierindustrie, bei der sie ebenfalls zur Abwasseraufbereitung eingesetzt wird /1, 2/.

Abb. 2-1 zeigt eine Einteilung der einzelnen Membrantrennverfahren nach der Größe der abzutrennenden Stoffe und Teilchen. Die Teilchendurchmesser reichen dabei von 0,1 nm bei der Gasseparation, Pervaporation und Reversosmose über den Mikrometerbereich bei der Mikrofiltration bis hin zu wenigen Millimetern bei der Partikelfiltration.

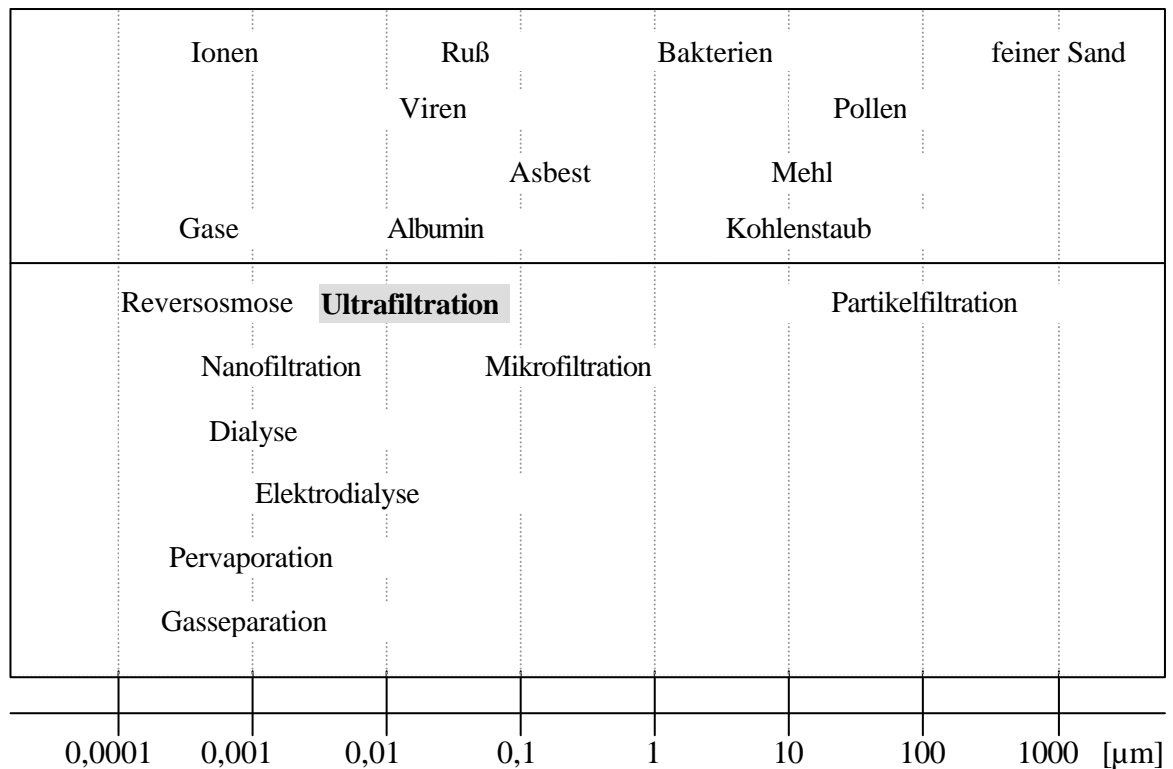


Abb. 2-1. Einteilung der einzelnen Membrantrennverfahren nach der Größe der abzutrennenden Stoffe.

Betrachtet man zum Beispiel die Gasseparation, Elektrodialyse, Reversosmose und Nanofiltration, so erkennt man, daß Stoffe bestimmter Größe nach unterschiedlichen Verfahren abgetrennt werden können. Bei den einzelnen Filtrationsverfahren sind die Übergänge fließend.

Tab. 2-1. Übersicht über Membrantrennverfahren und ihre Triebkräfte.

| Membrantrennverfahren | Phase | Triebkraft             | Permeat                |
|-----------------------|-------|------------------------|------------------------|
| Osmose                | l/l   | Konzentrationsgradient | Lösungsmittel          |
| Reversosmose          | l/l   | Druckgradient          | Lösungsmittel          |
| Nanofiltration        | l/l   | Druckgradient          | Lösungsmittel          |
| Ultrafiltration       | l/l   | Druckgradient          | Lösungsmittel          |
| Mikrofiltration       | l/l   | Druckgradient          | Lösungsmittel          |
| Dialyse               | l/l   | Konzentrationsgradient | gelöster Stoff         |
| Elektrodialyse        | l/l   | elektrisches Feld      | gelöste Ionen          |
| Gaspermeation         | g/g   | Druckgradient          | Gasmoleküle            |
| Pervaporation         | l/g   | Konzentrationsgradient | Flüssigkeitskomponente |

Sie beruhen, wie man aus Tab. 2-1 entnehmen kann, auf einem Druckgradienten als treibender Kraft. Dabei variiert nur das Trennprinzip. Bei der Hyperfiltration, auch Umkehr- oder Reversosmose (RO) genannt, ist die Separation auf Diffusion bzw. auf unterschiedliche Löslichkeit der zu trennenden Stoffe im Membranmaterial zurückzuführen. Dagegen ist das Abtrennen bei den anderen Filtrationsverfahren in einem Siebeffekt der porösen Membran begründet, bei der Nano- und zum Teil bei der Ultrafiltration kann die Trennung auch aufgrund repulsiver Wechselwirkungen zwischen den abzutrennenden Stoffen und der geladenen Membran erfolgen. Die Membranen für die unterschiedlichen Trennprozesse unterscheiden sich dabei in einigen Merkmalen wie Porosität und Struktur. Polymermembranen können symmetrisch oder asymmetrisch aufgebaut sein und tragen entweder Festladungen (ionisch) oder nicht (nichtionisch) /3/.

Bei der Ultrafiltration haben die zu filtrierenden Makromoleküle eine Größe von 5 bis 500 nm oder Molmassen zwischen 2000 und 500.000 g mol<sup>-1</sup>. Die erforderlichen Arbeitsdrücke liegen aufgrund des fehlenden relevanten osmotischen Druckes der zu filtrierenden Makromoleküle zwischen 1 und 10 bar. Die in der Ultrafiltration eingesetzten Membranen sind häufig asymmetrische Porenmembranen mit Porenradien zwischen 1 und 50 nm, die nach dem Phaseninversionsprozeß hergestellt werden können /4/. Betrachtet man Abb. 2-2, so erkennt man den Aufbau der Ultrafiltrationsmembran.

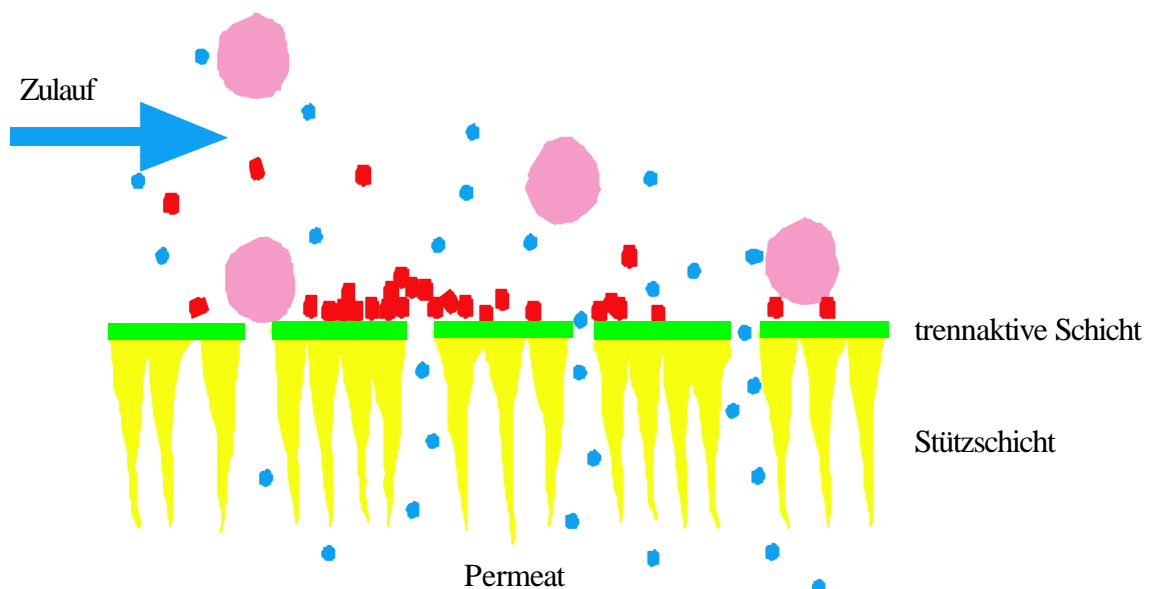


Abb. 2-2. Schematischer Aufbau einer asymmetrischen Ultrafiltrationsmembran.



Sie besteht aus einer hochporösen Stützschrift und einer dünnen trennaktiven Schicht von ca. 0,2 bis 2,0  $\mu\text{m}$ , die für die charakteristischen Eigenschaften der Membran verantwortlich ist. Nur die trennaktive Schicht bestimmt durch Porengeometrie und -größe sowie ihre Porenradienverteilung die Separation nach dem Siebeffekt. Zur Vermeidung von Tiefenfiltration sollten die Poren der Membran kleiner als die kleinsten abzutrennenden Partikel sein. Sind die Porendurchmesser größer als 50 nm, spricht man von Mikrofiltration. Weitere Unterschiede zur Ultrafiltration sind die geringeren erforderlichen Drücke und die größeren Durchmesser der abzutrennenden Lösungsinhaltsstoffe. Die MF-Membran kann im Gegensatz zur UF-Membran, die üblicherweise tangential angeströmt wird, auch senkrecht durchströmt werden (Abb. 2-3). Nachteilig ist dabei der Aufbau eines Filterkuchens, der zu einem Transportwiderstand durch die Membran führt und somit die Produktflüsse vermindert.

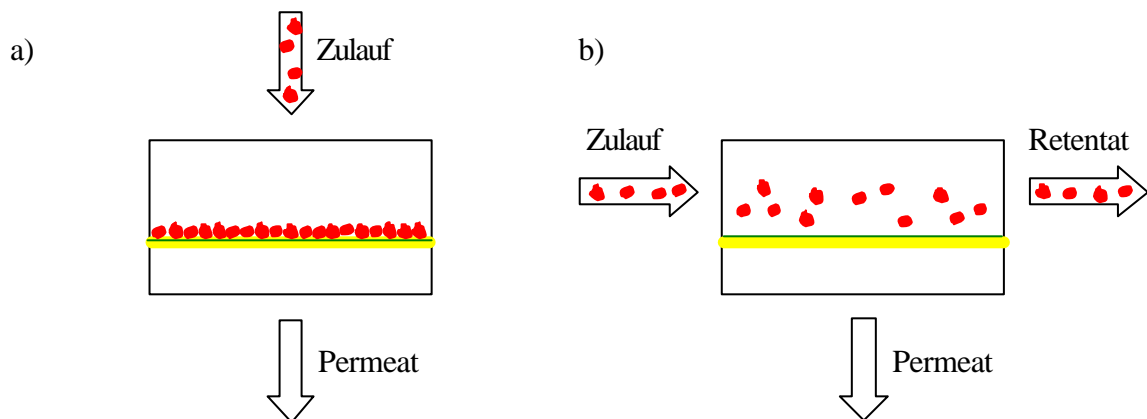


Abb. 2-3. Schematische Darstellung der Durchführung der Ultra- und Mikrofiltration.  
a) konventionelle Filtration (Mikrofiltration)  
b) tangentielle Filtration (Ultra- und Mikrofiltration)

Die Mikrofiltration findet man vor allem in Bereichen, in denen unter sterilen Bedingungen produziert werden muß. Dies sind vor allem Nahrungsmittel- und pharmazeutische Industrie. Häufig wird sie der Ultrafiltration vorgeschaltet, um Lösungen von Feststoffen oder Mikroorganismen zu befreien, die bei der Ultrafiltration zu *fouling* führen können. Als Ausgangsmaterialien eignen sich die meisten Polymere, die auch zur Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen genutzt werden. Üblich ist auch hier die Herstellung nach dem Phaseninversionsprozeß, möglich aber auch durch Auslaugen, Recken und Schwerionenbeschuß mit anschließendem Ätzen (track-etched). Die Trennung erfolgt ähnlich der Ultrafiltration durch den Siebeffekt und zum Teil durch elektrostatische Wechselwirkungen bei geladenen Membranen.

## 2.2 Problemstellung

Wichtige Voraussetzungen für technische Ultrafiltrationsmembranen sind neben einer hohen Selektivität und hohen Filtrationsleistung gute mechanische und thermische Stabilität sowie die chemische Resistenz des Membranmaterials gegenüber den im Trennprozeß eingesetzten Substanzen. In den letzten Jahren wurden viele technisch bereits genutzte Polymere, wie Celluloseacetat (CA), Polyethersulfon (PES), Polysulfon (PSU), Polyvinylidenfluorid (PVDF) und verschiedene Polyamide (PA), als Membrangrundstoff untersucht /5, 6, 7, 8, 9/. Ein Forschungsschwerpunkt lag in der Verringerung der bei der Ultrafiltration zu beobachtenden Flußreduktion. Allgemein begründet man diese mit der Ablagerung von gelösten oder suspendierten Stoffen auf der Membranoberfläche oder in den Poren. In der Literatur fällt in diesem Zusammenhang häufig der Begriff des *fouling*. Er beinhaltet mehrere Faktoren. Die wichtigsten sind Adsorption, Konzentrationspolarisation und Porenverstopfung. Die Konzentrationspolarisation stellt dabei in gewissen Grenzen ein verfahrenstechnisches Problem dar. Durch höhere Tangentialgeschwindigkeiten auf der Membranoberfläche kann sie verringert werden. Hierbei muß man allerdings berücksichtigen, das viele Proteine bei hohen Scherkräften zu Agglomeration und Denaturierung neigen /10, 11, 12/.

Durch geeignete Wahl des Membranmaterials und Modifizierung wird versucht, die Flußabnahme infolge von adsorptivem *fouling*, welches zu Flußreduktionen bis zu 90% führen kann, zu minimieren, um so die Standzeiten der eingesetzten Membranen im Trennprozeß zu erhöhen und die Betriebskosten zu senken. Ca. 30% der Gesamtkosten werden durch Reinigungsverfahren oder Membranaustausch verursacht. Längere Standzeiten erreicht man in der Regel durch Steigerung der Hydrophilie des Membranmaterials durch Einbringen von Festladungen auf die Membranoberfläche oder ins Polymergerüst. Als typische hydrophile Gruppen bezeichnet man Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- sowie substituierte Ammonium-Funktionen. Sie bewirken über ausgeprägte Wechselwirkungen eine erhöhte Affinität zu polaren Lösungsmitteln, insbesondere zu Wasser /13/.

Geladene Membranoberflächen haben noch einen weiteren Vorteil gegenüber ungeladenen Oberflächen. Neben der Trennung durch den bereits erwähnten Siebeffekt wird eine Separation durch repulsive Wechselwirkung zwischen dem abzutrennenden Stoff und der Membran erzielt. Aus ökonomischer Sicht ist das Ziel der Modifizierungen, aus einem kostengünstigen Basispolymer eine auf bestimmte Anwendungen „maßgeschneiderte“

Membran herzustellen. Aufwendige und teure Reaktionsfolgen zur Produktion von in geringem Umfang eingesetzten Membranen verbieten sich aus Kostengründen.

Modifizierungen können homogen oder heterogen erfolgen. Beispiele für homogene Umsetzungen sind die Carboxylierung und die Sulfonierung von PSU /14/. Heterogene Reaktionsführung findet man bei der Pfcopolpolymerisation von PA-Membranen /6, 15/, PAN- und PSU-Membranen /16, 17, 18/.

Zur Charakterisierung der modifizierten und unmodifizierten Membranen stehen eine Reihe von Methoden zur Festkörpercharakterisierung zur Verfügung /19/. Allerdings können nur wenige dieser Untersuchungen an feuchten Membranoberflächen durchgeführt werden, aber nur diese liefern Informationen über die Oberflächeneigenschaften der in der Ultrafiltration eingesetzten Membranen, da sich die Membraneigenschaften mit der Trocknung der Membranoberfläche verändern. Als wesentliche Charakterisierungsmethoden für Membranoberflächen haben sich elektrokinetische Messungen, Kontaktwinkelmessungen und die Kraftfeldmikroskopie herauskristallisiert. Aussagen über die Filtrationsleistungen erhält man aus Ultrafiltrationsexperimenten mit Modellsubstanzen. Sie liefern molekulare Trenngrenzen, aus denen man unter bestimmten Voraussetzungen die Porenradienverteilung und die Porengröße berechnen kann.

## 2.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von geladenen und ungeladenen Ultrafiltrationsmembranen auf Basis eines kommerziell erhältlichen Massenpolymers. Als Ausgangsmaterial wurde das technisch bereits genutzte aromatisch-aliphatische Polyamid Trogamid T ausgewählt. Zur Erzeugung unterschiedlich geladener und ungeladener Membranoberflächen sollten nach dem Phaseninversionsprozeß hergestellte Membranen heterogen modifiziert werden. Die Oberflächenmodifikation sollte durch redoxinitiierte radikalische Pfcopolpolymerisation mit GylMA und anschließender Derivatisierung der eingeführten Epoxy-Gruppen mit verschiedenen nukleophilen Agentien erreicht werden. Zu berücksichtigen war hier eine bleibende mechanische Stabilität der Membranen nach der Funktionalisierung, um in einem angestrebten Trennprozeß eingesetzt werden zu können. Des weiteren waren Membranen mit hohen Produktflüssen Ziel der Optimierung der Herstellungsbedingungen, um die Wirtschaftlichkeit bei einer möglichen industriellen Nutzung zu verbessern. Hierzu sollte die zugrundeliegende PA-Membran in Form einer Mikrofiltrationsmembran vorliegen, die im Laufe der Modifizie-

rungen aufgrund von nicht zu vermeidender Matrixpfropfung und Temperung zur Ultrafiltrationsmembran wird. Zur Überprüfung der UF- bzw. MF-Eigenschaften sollten die Wasser- und Produktflüsse einer Dextran-Lösung mit breiter Molmassenverteilung für die modifizierten und unmodifizierten Membranen bestimmt und die molekularen Trenngrenzen aus den Siebkoeffizienten- und Rückhaltekurven ermittelt werden.

Als Charakterisierungsmöglichkeiten wurden die oben erwähnten, für Membranoberflächen üblichen Verfahren gewählt. Aus Messungen des Strömungspotentials in Durch- und Überströmzellen in Abhängigkeit von Druck und pH-Wert erhält man Aussagen über den Ladungszustand der Membran und ihrer Oberfläche. Aufschlüsse über das Benetzungsverhalten und eine Abschätzung der freien Oberflächenenergie der Membran sollten Kontaktwinkelmessungen liefern. Benutzt man das System Wasser/Luft/Membran, erhält man mit den gemessenen Kontaktwinkeln ein Maß für die Hydrophilie der Membranoberfläche.

Um den Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die Hydrophilie zu untersuchen, sollten Kontaktwinkel- und Strömungspotentialmessungen nach beiden Meßprinzipien an Membranen mit unterschiedlicher Porosität und Porengröße durchgeführt werden.

Aussagen über die mittlere Oberflächenrauigkeit und -topologie der unterschiedlich modifizierten und der unmodifizierten Membranen sollten aus kraftfeldmikroskopischen Untersuchungen der Oberflächen im *contact mode* unter Wasser erhalten werden. Diese liefern eine Darstellung der Membranoberfläche im gequollenen Zustand und beschreiben die Membran unter Ultrafiltrationsbedingungen.

Da Strömungspotential- und Kontaktwinkelmessungen in gewissem Maße Informationen über die Hydrophilie des Membranmaterials und insbesondere der Membranoberfläche liefern, sollte mit dieser Arbeit versucht werden, einen Zusammenhang zwischen den Ergebnissen dieser beiden Charakterisierungsmethoden zu finden.

Um Vergleichswerte aus beiden Meßmethoden zu erhalten, wurden die jeweiligen Messungen an denselben Membranstücken durchgeführt, welche es mit möglichst homogenen Oberflächen herzustellen galt. Faktoren wie Oberflächenrauigkeit, Heterogenitäten, Porengrößen, Art und Anzahl der Oberflächenladung und der damit verbundenen Quellung der Membran müssen bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

### 3 Grundlagen

#### 3.1 Polyamide als Membranmaterial

Polyamide gehören neben PSU und einigen anderen Polymeren zu den wichtigsten Ausgangsmaterialien für Polymermembranen. Hierbei muß man zwischen rein aromatischen, aliphatisch-aromatischen und rein aliphatischen Polyamiden unterscheiden. Die zuerst genannten werden durch Kondensation aromatischer Diamine mit Disäuredichloriden dargestellt und besitzen neben den für die Membranherstellung vorausgesetzten filmbildenden Eigenschaften gute Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit. Sie zeigen eine hohe Resistenz gegenüber mikrobiellem Befall. Nachteilig ist allerdings ihre geringe Beständigkeit gegenüber freiem Chlor. Rein aliphatische Polyamide besitzen ebenfalls eine gute Resistenz gegenüber einer Vielzahl von Chemikalien. Allerdings lassen sie sich bei Raumtemperatur nur selten in den sonst üblichen Lösungsmitteln NMP, DMSO, oder DMAc lösen. PA 66 (Nylon) beispielsweise ist nur in konzentrierter Ameisensäure löslich. Gemischte, also aromatisch-aliphatische Polyamide sind dagegen in den üblichen Lösungsmitteln löslich und besitzen neben der für alle Polyamide üblichen guten mechanischen Stabilität eine etwas höhere Beständigkeit gegenüber freiem Chlor als die rein aromatischen Polyamide. Die Reaktionsneigung gegenüber freiem Chlor macht man sich allerdings zunutze. Sie ist Ausgangspunkt für eine mögliche Modifizierung durch N-Chlorierung.

#### 3.2 Modifizierung von Polyamiden

Chemische Umsetzungen von Polyamiden können analog zu Reaktionen an anderen Makromolekülen in bezug auf den Polymerisationsgrad in drei Gruppen aufgeteilt werden /20/. Dies sind Reaktionen unter Erhalt, Erhöhung und Erniedrigung des Polymerisationsgrades. Als eine der wichtigsten Reaktionen gilt die Substitution des Wasserstoffatoms am Amid-N-Atom. Eine Beeinflussung der Produkteigenschaften erfolgt bei diesem Reaktionstyp einerseits durch die Art der Funktionalisierung und andererseits durch die in Abhängigkeit mit dem Substitutionsgrad stehende Verringerung der Wasserstoffbrückenbindungen, die für die mechanische Stabilität von Polyamidmembranen und die Elastizität entscheidend sind. Sehr hohe Substitutionsgrade, also eine starke Verringerung der H-Brückenbindungen, führen zu einer Versprödung des Membranmaterials unter Verlust der mechanischen Stabilität.

### 3.2.1 Reaktionen in Lösung

In der Literatur wurden bisher eine Vielzahl von Reaktionen an Polyamiden beschrieben, die aber in den meisten Fällen nicht zu Polymeren mit filmbildenden Eigenschaften führten /21, 22, 23, 24, 25, 26, 27/. Es gelang allerdings eine Modifizierung durch kontrollierte Hydrolyse der Polymerkette und Umsetzung an der durch Spaltung der Amidbindungen entstandenen endständigen Carboxyl-Gruppen /9, 28/.

### 3.2.2 Reaktionen an Polyamidmembranen

Eine bewährte Methode zur Modifizierung von Polyamiden und Polyamidmembranen stammt von PHUNG und SCHULZ /29/. Durch homogene Reaktion am gelösten Polymer oder aber auch heterogen an PA-Membranen ist eine Funktionalisierung von Polyamiden möglich. Wie aus Abb. 3-1 zu entnehmen ist, werden zuerst die N-Chlor-Derivate aus einer Chlorierungsreaktion mit verschiedenen Chlorierungsmitteln erhalten. Geeignet sind vor allem Chlormonoxid, t-Butylhypochlorit, wäßrige Natriumhypochlorit-Lösung (Chlorbleichlaug) oder Chloramin T /30, 31, 32/. Bei der N-Chlorierung ist allerdings das schon erwähnte Problem zu berücksichtigen, daß sich mit zunehmenden Substitutionsgraden die mechanischen Eigenschaften von PA-Membranen verschlechtern und es bei Erreichen eines Schwellenwertes zur Zerstörung der Membran kommt.

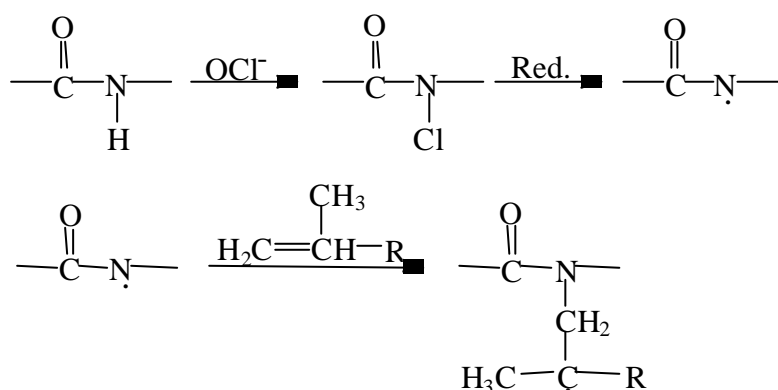


Abb. 3-1. Modifizierung von Polyamiden nach PHUNG und SCHULTZ /29/.

Die erhaltenen N-Chlor-Derivate können nun durch redoxinitiierte, radikalische Pfropfcopolymerisation mit reaktiven Vinylverbindungen umgesetzt werden. Besonders geeignet sind dabei die Monomere, die eine gute Hydrolysebeständigkeit und Pfropftendenz aufweisen. Bei der Pfropfcopolymerisation von Trogamid T hat sich Glycidylmethacrylat als äußerst vielseitig erwiesen /33/. Mit GylMA gepfropfte Membranen können zum einen

Liganden direkt über die Epoxy-Gruppe binden und bieten zum anderen eine breite Palette von Derivatisierungsmöglichkeiten durch Reaktion mit nucleophilen Agentien. Bei diesen Reaktionen werden die Epoxy-Gruppen der aufgepfropften Seitengruppen gespalten, und man erhält je nach Reaktionspartner basische, neutrale oder schwach saure Ionenaustauschermembranen. Dadurch hat man die Möglichkeit, in gewissen Grenzen die Oberflächeneigenschaften und -ladung der Membran „maßzuschneidern“.

### 3.3 Membranherstellung nach dem Phaseninversionsprozeß

Die Membranherstellung erfolgt durch Ausziehen eines dünnen Films aus einer hochviskosen Polymerlösung auf eine polierte, staub- und fettfreie Glasplatte mittels einer Rakel mit definierter Spalthöhe. Während der definierten Verweilzeit an der Luft bildet sich infolge der Aufnahme von Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche des Polymerfilms die Protomembran. Zur Einleitung des Phaseninversionsprozesses wird der Polymerfilm mit der Glasplatte nach Ablauf der Verweilzeit in das temperierte Fällbad getaucht. Dabei kommt es zu einem Austausch des Lösungsmittels gegen das Fällmittel bei gleichzeitiger Koagulation des Polymers unter Ausbildung der endgültigen Struktur der Membran.

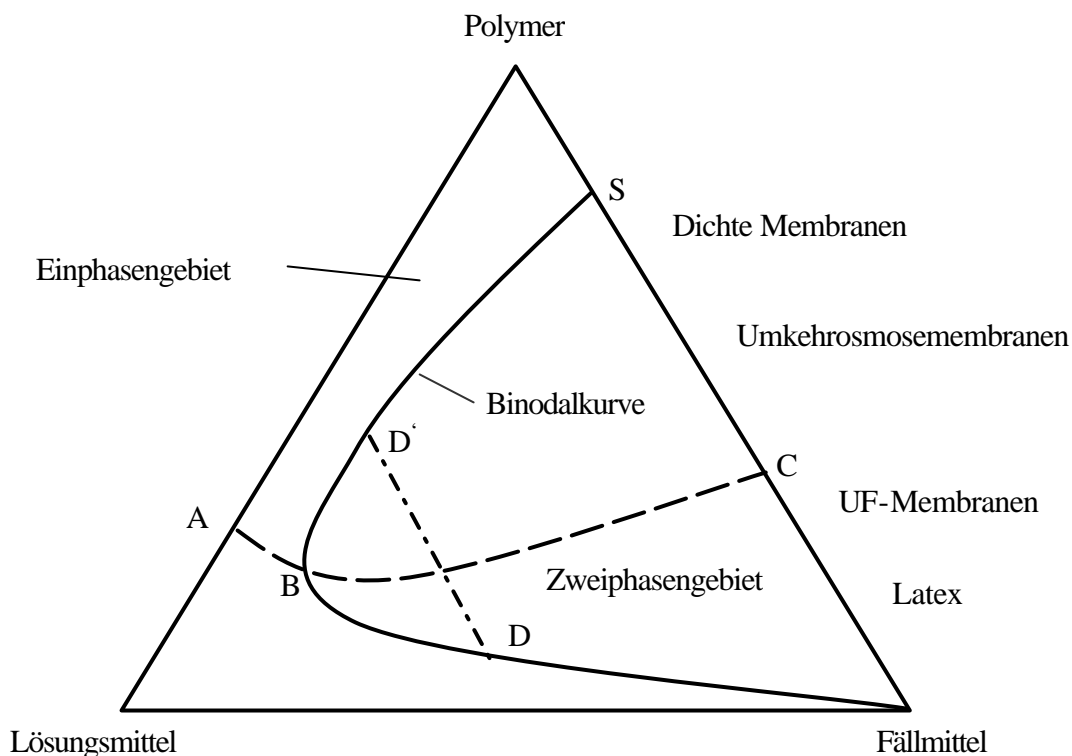


Abb. 3-2. Ternäres Phasendiagramm zur Beschreibung der Membranbildung.

Das ternäre Phasendiagramm in Abb. 3-2 zeigt für ein Gemisch aus Polymer, Lösungsmittel und Fällmittel, ob eine für die Membranbildung notwendige Mischungslücke vorhanden ist. Die Reinsubstanzen werden durch die Eckpunkte des Dreiecksdiagramms dargestellt. Die Binodalkurve trennt dabei das Einphasengebiet auf der linken vom Zweiphasengebiet auf der rechten Seite. Verfolgt man nun den Membranbildungsprozeß, so entspricht Punkt A der Zusammensetzung der Gießlösung. Punkt C stellt die hypothetische Zusammensetzung der gefällten Membran dar. Hier liegen die polymerreiche, feste Phase S und die polymerarme, flüssige Phase L im Gleichgewicht. Die Fällung der Polymermembran wird im Phasendiagramm durch die Strecke  $\overline{AC}$  beschrieben. Nach Eintritt in das Zweiphasengebiet bei B zerfällt die Polymerlösung in zwei koexistente, miteinander im Gleichgewicht stehende Phasen. Die beiden durch die Konnode miteinander verbundenen Punkte stehen für die polymerreiche Phase in D' und für die polymerarme Phase in D. Am Punkt C ist die Fällung dann abgeschlossen und das Lösungsmittel vollständig gegen das Fällmittel ausgetauscht. Es wird auf diese Weise zum Bestandteil der Membran.

Durch Variation der Polymerkonzentration der Gießlösung, der Rakelhöhe, der Verweilzeit an der Luft und der Fällbadtemperatur sowie der Zugabe von Porenbildnern oder Lösungsvermittlern zur Polymerlösung oder Additiven zum Fällbad können in gewissen Grenzen die Ultrafiltrationseigenschaften der Membran bei der Herstellung gesteuert werden.

### 3.4 Membrancharakterisierung

Zur Charakterisierung von Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen werden hauptsächlich die in Abb. 3-3 aufgeführten oberflächenchemischen und -physikalischen Methoden zur Untersuchung der Struktur, Ladung und Topographie eingesetzt. Zusätzlich liefern die Wasser- und Produktflüsse Aussagen über die Trennleistung der Membranen. Allerdings sind nicht alle Meßgrößen nur vom Membranmaterial abhängig, sondern werden durch die Herstellungsbedingungen beeinflusst. Zur Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse müssen daher konstante Herstellungsbedingungen eingehalten werden.

Beim Vergleich der Meßergebnisse ist ebenfalls die unterschiedliche thermische und chemische Belastung der Membranen bei den Modifizierungsreaktionen zu berücksichtigen. Hierbei wird nicht nur die Oberfläche, sondern auch die Struktur der gesamten Membran verändert.



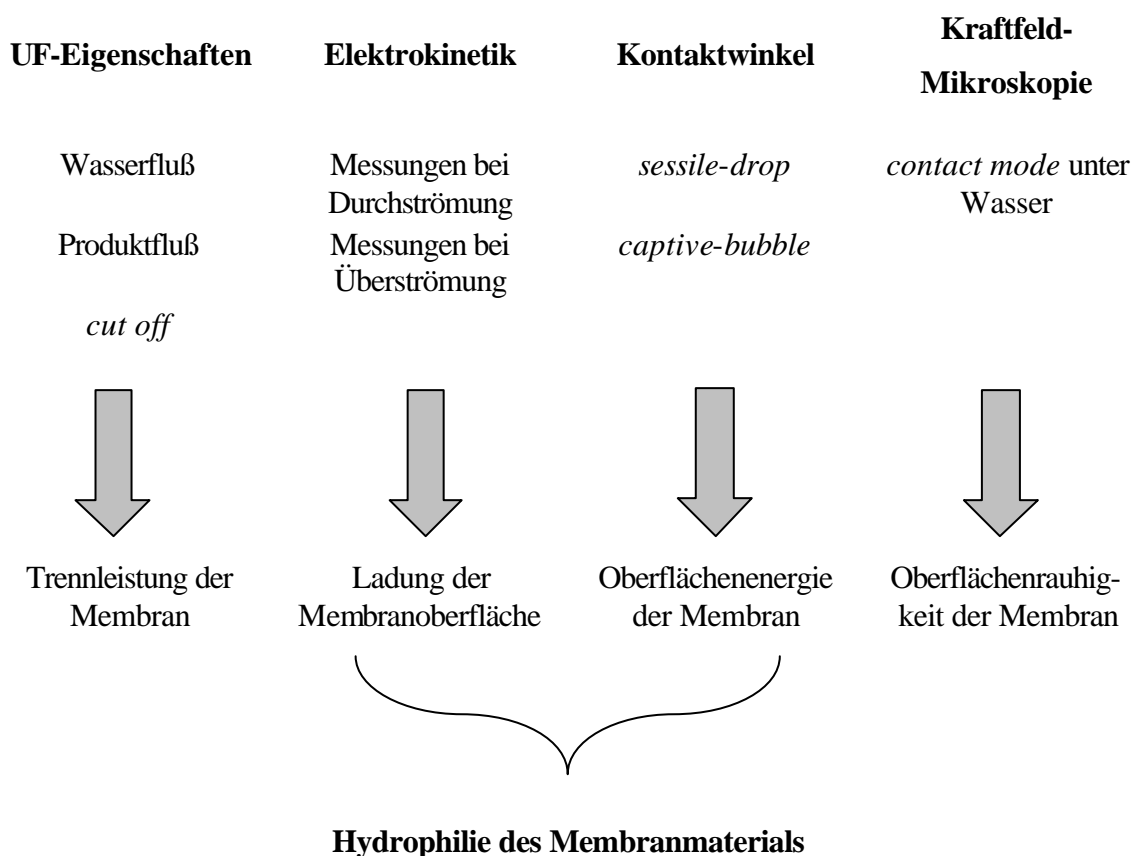


Abb. 3-3. Membrancharakterisierungsmethoden.

Neben der Bestimmung der UF-Eigenschaften stellt sich die Frage nach der Charakterisierung der Flächeneigenschaften der Membran, da die Trennleistung einer Membran nur auf der trennaktiven Schicht beruht. Großen Einfluß auf die Separation haben hierbei der Ladungszustand der Membran und die von der Anzahl der Festladungen zum Teil abhängige Größe Hydrophilie. Dazu ist es wichtig, die Art des Ladungszustandes und die Anzahl der Ladungsträger auf der Membranoberfläche abzuschätzen. Eine weitere wichtige Größe ist die Benetzbarkeit der Membranoberfläche mit verschiedenen Flüssigkeiten, über die man Aussagen über die Oberflächenenergie erhalten kann. Kraftfeldmikroskopische Aufnahmen geben einen Aufschluß über die Oberflächentopologie, die Oberflächenrauigkeit und die Homogenität bzw. die Heterogenität der Membranoberfläche.

### 3.4.1 Ultrafiltrationseigenschaften

Zur Ermittlung der UF-Eigenschaften von Membranen werden in der Regel Wasserfluß, Produktfluß und *cut off* (Molmassenausschlußgrenze) bestimmt. Hierbei haben Werte für den Wasserfluß, die in Abhängigkeit vom angelegten Druck gemessen werden, die geringste Aussagekraft, da die bei der Bestimmung der Produktflüsse und Molmassen-

ausschlußgrenzen von wäßrigen makromolekülhaltigen Lösungen auftretenden Faktoren Porenverstopfung, Konzentrationspolarisation, Gelschichtbildung und Adsorption nicht vorhanden sind. Diese führen bei der Ultrafiltration einer wäßrigen Proteinlösung zu einem Flußabfall, der sich aus einer reversiblen und einer irreversiblen Komponente zusammensetzt. Der reversible Teil, unter den man die Konzentrationspolarisation und Gelschichtbildung faßt, ist durch verfahrenstechnische Maßnahmen zu verringern. Der irreversible Teil beinhaltet die Adsorption von Proteinen oder allgemein von Makromolekülen auf der Membranoberfläche. Der daraus resultierende Flußabfall wird, wie oben schon erwähnt, als *fouling* bezeichnet /34/.

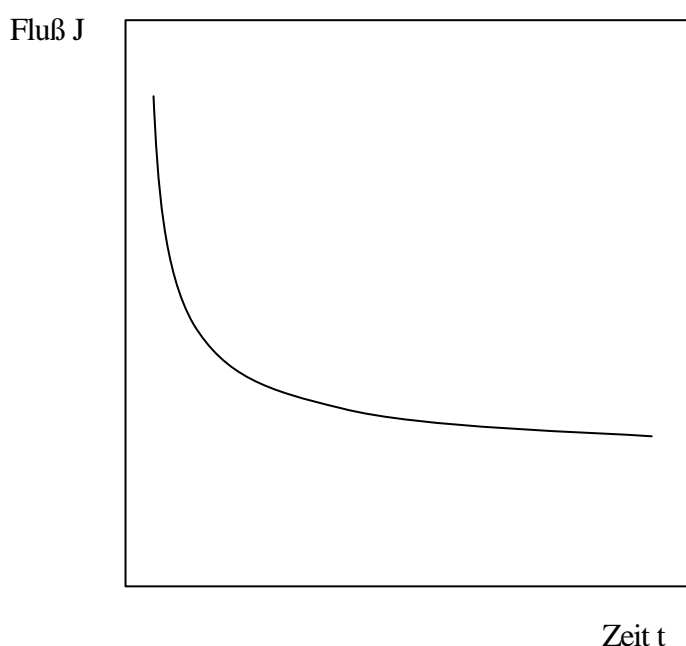


Abb. 3-4. Flußabnahme infolge von *fouling*.

Der Kurvenverlauf der Auftragung des Flusses gegen die Zeit (Abb. 3-4) läßt zwei Bereiche erkennen: zu Beginn einen starken Flußabfall, der mit der Bildung einer Polarisationschicht und Porenverstopfung zu erklären ist, im Anschluß daran eine langsamere Flußabnahme, die auf einer Kompaktierung der Membran und der auf der Membranoberfläche abgelagerten Schicht beruht. Eine Flußabnahme aufgrund von Adsorption muß innerhalb des gesamten zeitlichen Verlaufes angenommen werden.

Adsorptives Fouling kann dabei den Fluß beeinflussen. Erhebliche Flußabnahmen sind möglich, so daß die Wahl des Membranmaterials für einen Trennprozeß im wesentlichen von der Adsorptionsneigung gegenüber adsorbierenden Stoffe bestimmt wird.

Die Charakterisierung von UF-Membranen erfolgt in der Regel als erstes durch die Angabe ihrer UF-Eigenschaften. Im wesentlichen ist hier neben den Produktflüssen die molekulare Trenngrenze, der *cut off*, zu nennen. Da UF-Membranen meist im wäßrigen Medium Einsatz finden, wird auch die Bestimmung dieser Eigenschaften mit Modellösungen wasserlöslicher Makromoleküle, wie Polyethylenglykolen (PEG), Dextranen oder Proteinen, vorgenommen.

Die Charakterisierung der Membranen erfolgt entweder durch Ultrafiltration eines Makromolekülgemisches mit breiter Molmassenverteilung oder durch eine Serie von UF-Experimenten mit den einzelnen Komponenten des Gemisches. Vorteil der zweiten Methode ist die Verminderung der Konzentrationspolarisation und Porenverstopfung. Nachteilig ist der höhere experimentelle Aufwand. Die Bestimmung der Rückhalte  $R$  erfolgt durch Gel-permeationschromatographie (GPC) und kann nach Gl. 3-1 berechnet werden.

$$R = \left( 1 - \frac{c_P}{c_R} \right) \cdot 100\% \quad \text{Gl. 3-1}$$

$c_P$       Konzentration der gelösten Substanz im Permeat ( $\text{mol L}^{-1}$ )  
 $c_R$       Konzentration der gelösten Substanz im Retentat ( $\text{mol L}^{-1}$ )

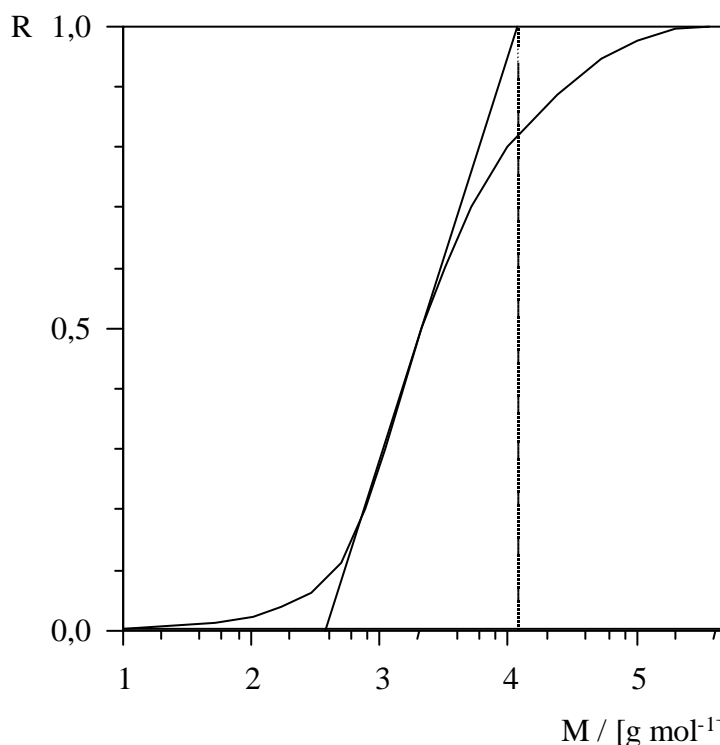


Abb. 3-5. Bestimmung der molekularen Trenngrenze  $M_{100}$ .

Aus der Auftragung des Rückhaltes gegen den dekadischen Logarithmus der Molmasse (Abb. 3-5) erhält man per Definition die molekulare Trenngrenze durch Extrapolation der Wendetangente auf einen Rückhalt von 100% /35/. Eine weitere Methode zur Bestimmung der Molmassenausschlußgrenze ist die Auftragung der Siebkoeffizienten  $s$  gegen die Molmasse (Abb. 3-6). Die molekulare Trenngrenze wird dabei für einen bestimmten erlaubten Siebkoeffizient, meist 0,02 bis 0,05 angegeben. Der Siebkoeffizient berechnet sich aus dem Verhältnis der Konzentrationen im Permeat  $c_P$  und Retentat  $c_R$  (Gl. 3-2).

$$s = \frac{c_P}{c_R} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Der Zusammenhang mit dem Rückhalt ist gegeben durch Gl. 3-3

$$s = 1 - R \quad \text{Gl. 3-3}$$

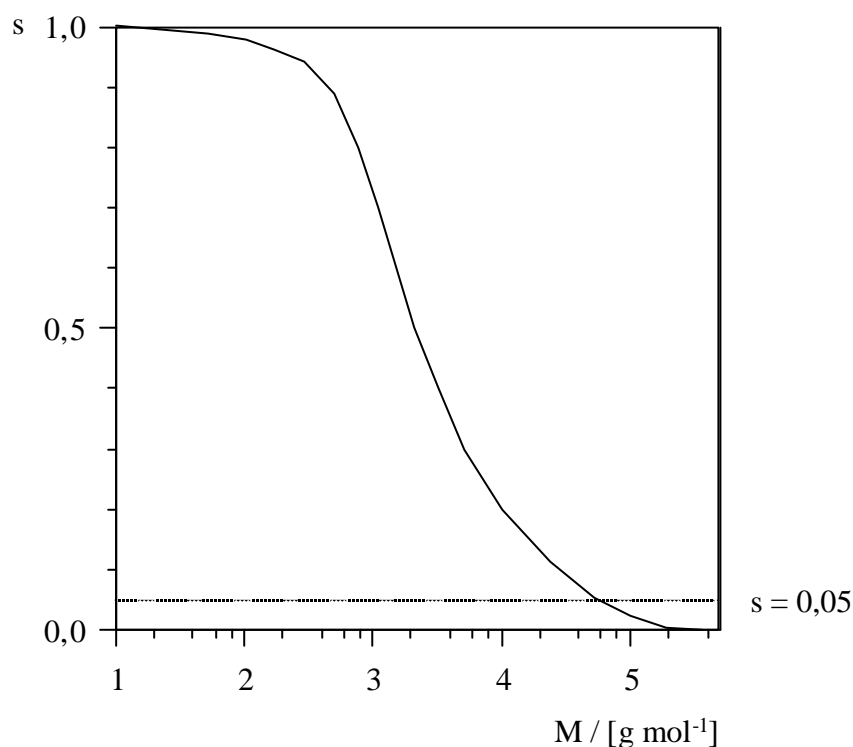


Abb. 3-6. Bestimmung der molekularen Trenngrenze aus den Siebkoeffizienten.

Die Angabe des *cut off* ist allerdings nicht ganz unproblematisch, da die Ausschlußgrenze nicht in erster Linie von der Molmasse abhängig ist, sondern von der Größe und Geometrie der Makromoleküle. Moleküle gleicher Molmasse mit unterschiedlichen hydrodynamischen Radien oder Geometrien werden unterschiedlich zurückgehalten. Längere und flexiblere Moleküle passieren die Membran eher als globuläre und starre Moleküle. Bei der Be-

stimmung von Trennkurven wurde vereinfacht von einer sphärischen Gestalt der Dextrane ausgegangen. Der Molekülradius berechnet sich nach Gl. (3-4) /36, 37/:

$$r_M = 0,033 \cdot (M_W)^{0,463} \quad \text{Gl. 3-4}$$

$r_M$  Molekülradius [nm]  
 $M_W$  mittlere Molmasse des Dextrans [g mol<sup>-1</sup>]

### 3.4.2 Transportmodelle

Der Lösungsmitteltransport durch UF- und MF-Membranen erfolgt aufgrund eines Druckgradienten. Zur Beschreibung des Volumenflusses durch die porösen Membranen dient die Gleichung von HAGEN-POISEUILLE (Gl. 3-5):

$$J_v = \frac{V}{F \cdot t} = \frac{r^2 \cdot \epsilon \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot d} \quad \text{Gl. 3-5}$$

$t$  Zeit [s]  
 $F$  Membranfläche [cm<sup>2</sup>]  
 $J_v$  Volumenfluß [cm<sup>3</sup> cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>]  
 $V$  Volumen [cm<sup>3</sup>]  
 $r$  Porenradius [cm]  
 $\epsilon$  Anteil der freien Porenfläche  
 $\eta$  Viskosität [Pa s]  
 $d$  Membrandicke [cm]  
 $\Delta P$  über die Membran wirkende Druckdifferenz [Pa]

Faßt man alle die Membran betreffenden Terme zu einer Konstanten, der hydraulischen Permeabilität  $L_P$  zusammen, erhält man Gl. 3-6:

$$J_v = L_P \cdot \Delta P \quad \text{Gl. 3-6}$$

Bei MF-Membranen kann aber auch D'ARCYS Gesetz verwendet werden. Für den Fluß ergibt sich Gl. 3-7:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{F \cdot \Delta P}{\eta} \cdot \left( \frac{1}{\frac{\alpha \cdot \omega \cdot V}{F} + \beta} \right) \quad \text{Gl. 3-7}$$

$\alpha$  Filterkuchenwiderstand [kg m<sup>-3</sup>]  
 $\omega$  Feststoffgehalt [m kg<sup>-1</sup>]  
 $\beta$  Membranwiderstand [m<sup>-1</sup>]

Die Integration liefert Gl. 3-8:

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta \cdot \alpha \cdot \omega}{2 \cdot \Delta P \cdot F^2} \cdot V + \frac{\eta \cdot \beta}{F \cdot \Delta P} \quad \text{Gl. 3-8}$$

Aus der Auftragung  $t/V$  gegen  $V$  (Abb. 3-7) erhält man aus der Steigung den Filterkuchenwiderstand  $\alpha$  und aus dem Achsenabschnitt den Widerstand der Membran  $\beta$ .

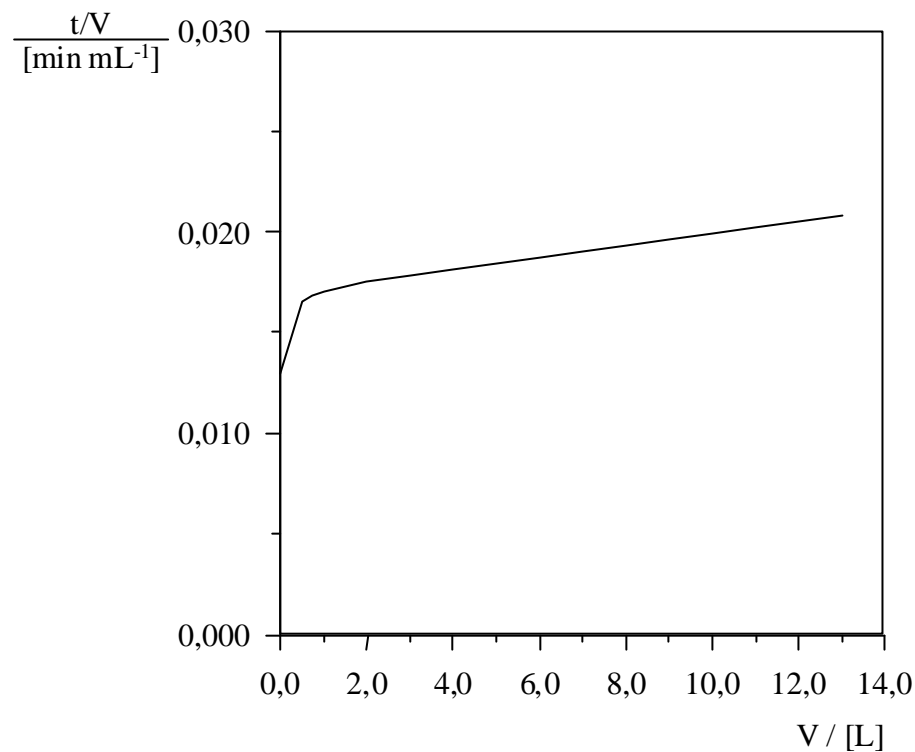


Abb. 3-7. Auftragung  $t/V$  gegen  $V$  zur Bestimmung des Filterkuchenwiderstands  $\alpha$  und des Membranwiderstands  $\beta$ .

Erfolgt im Filtrationsexperiment eine teilweise oder vollständige Abtrennung von gelösten Makromolekülen, so konzentrieren sich an der Membranoberfläche in der laminaren Grenzschicht diese Makromoleküle. Die Auswirkung der Konzentrationspolarisation ist die Bildung einer Sekundärmembran, die einen zusätzlichen Transportwiderstand hervorruft. Der Volumenfluß durch die Membran wird durch das Widerstandsmodell beschrieben und ist gegeben durch Gl. 3-9:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_M + R_\delta} \quad \text{Gl. 3-9}$$

$R_M$  Membranwiderstand [Pa cm<sup>2</sup> s cm<sup>-3</sup>]  
 $R_\delta$  Gelschichtwiderstand [Pa cm<sup>2</sup> s cm<sup>-3</sup>]

Die Gelschichtbildung kann mit der Filmtheorie beschrieben werden. Abb. 3-8 zeigt, daß die Konzentration des Substrats aufgrund von Konvektion an der Membranoberfläche größer wird als im Hauptstrom.

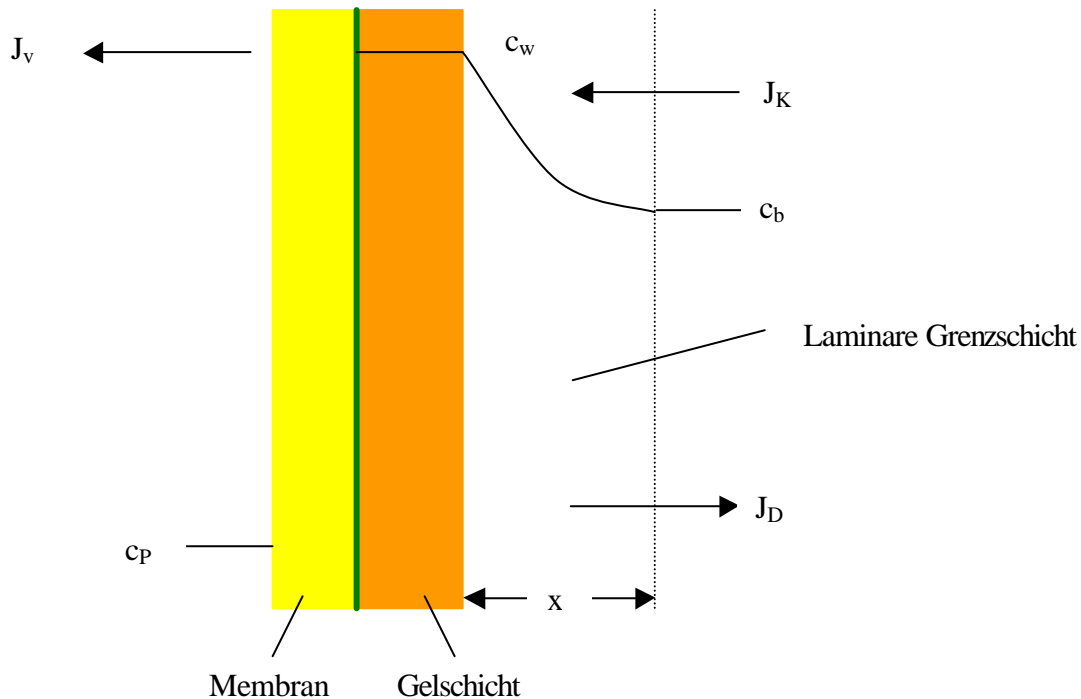


Abb. 3-8. Schematische Darstellung der Gelschichtbildung.

Dieser Konzentrationsgradient zwischen der Gelschicht und der Lösung führt zu einer Rückdiffusion aus der Grenzschicht in die Lösung. Für den stationären Zustand zwischen Konvektion und Diffusion erhält man für den Volumenfluß Gl. 3-10:

$$J_v = \frac{D_s}{x} \cdot \ln \frac{c_w}{c_b} \quad \text{Gl. 3-10}$$

|       |   |
|-------|---|
| $D_s$ | Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]   |
| $x$   | Dicke der Grenzschicht [cm]                             |
| $c_w$ | Konzentration an der Membran [ $\text{mol L}^{-1}$ ]    |
| $c_b$ | Konzentration in der Bulk-Phase [ $\text{mol L}^{-1}$ ] |

Die einzelnen Quotienten in Gl. 3-10 bezeichnet man auch als Konzentrationspolarisationsmodul ( $c_w/c_b$ ) und als Stoffübergangskoeffizient ( $D_s/x$ ). Aus der Auftragung des Volumenflusses  $J_v$  gegen die Konzentration des Substrats in der Lösung  $c_b$  kann man über die Steigung den Stoffübergangskoeffizienten ermitteln.

### 3.4.3 Elektrokinetische Charakterisierung

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von Membranen in Elektrolyt-Lösungen nutzt man das mit geringem experimentellen Aufwand zu messende Strömungspotential. Dies ist einer von vier elektrokinetischen Effekten, die an Feststoff/Flüssigkeit-Systemen beobachtet werden können. Die anderen sind Elektrophorese, Sedimentationspotential und Elektroosmose. Diese elektrokinetischen Erscheinungen beruhen, wie aus Tab. 3-1 zu entnehmen ist, entweder auf den Relativbewegungen von Stoffen, die in unterschiedlichen Phasen vorliegen oder auf der relativen Bewegung von Phasen beim Anlegen eines elektrischen Feldes. Die Existenz dieser vier elektrokinetischen Erscheinungen an der Grenzfläche zweier kondensierter Phasen, von denen eine unbedingt im flüssigen Zustand vorliegt, ist verknüpft mit dem Auftreten des sogenannten Zetapotentials und der diffusen elektrochemischen Doppelschicht.

Tab. 3-1. Elektrokinetische Erscheinungen und deren Ursachen.

| Elektrokinetischer Effekt | Triebkraft   | Auswirkung                                    |
|---------------------------|--|---|
| Elektrophorese            | Potentialdifferenz                                   | Teilchenbewegung                              |
|                           |  | Feste Phase mobil<br>Flüssige Phase stationär |
| Elektroosmose             | Potentialdifferenz                                   | Teilchenbewegung                              |
|                           |  | Flüssige Phase mobil<br>Feste Phase stationär |
| Sedimentationspotential   | Teilchenbewegung unter<br>Einwirkung der Schwerkraft | Potentialdifferenz                            |
|                           | feste Phase mobil<br>flüssige Phase stationär        |   |
| Strömungspotential        | Teilchenbewegung aufgrund<br>einer Druckdifferenz    | Potentialdifferenz                            |
|                           | flüssige Phase mobil<br>feste Phase stationär        |   |



### 3.4.3.1 Elektrochemische Doppelschicht

Als Strömungspotential bezeichnet man das Potential, das in mit Elektrolyt-Lösungen gefüllten Kapillaren und Porensystemen auftritt, wenn aufgrund einer Druckdifferenz zwischen den Kapillarenden eine Strömung der Elektrolyt-Lösung erzeugt wird. Geht man davon aus, daß eine Festkörperoberfläche im chemischen Gleichgewicht mit einer Elektrolyt-Lösung steht, so wird es an der Phasengrenzfläche zu einer anderen Ladungsverteilung der frei beweglichen Ladungsträger kommen als im Inneren einer jeden Phase. Für den relativen Überschuß einer Ionensorte und eine Verarmung ihrer Gegenionen an der Phasengrenze wurde der Begriff der elektrochemischen Doppelschicht eingeführt.

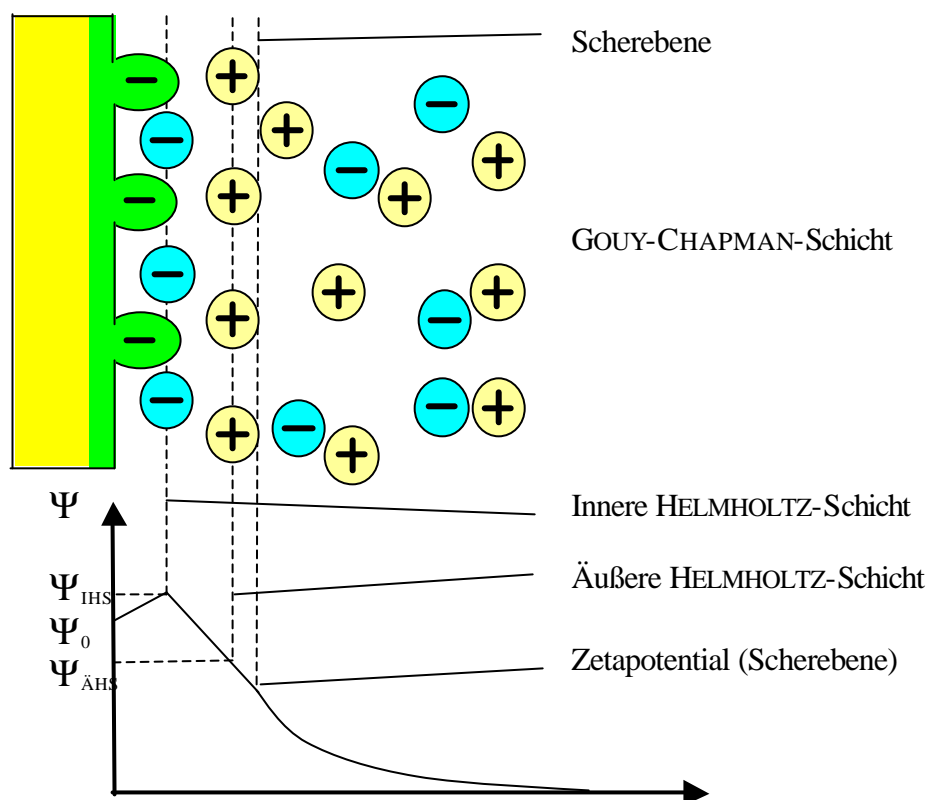


Abb. 3-9. Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht nach dem GOUY-CHAPMAN-STERN-GRAHAME-Modell.

Bewährt hat sich das GOUY-CHAPMAN-STERN-GRAHAME-Modell, das aus früheren Doppelschichtmodellen weiterentwickelt wurde und dessen schematische Darstellung man aus Abb. 3-9 entnehmen kann [38, 39, 40, 41]. Es zeigt die Ladungsverteilung der elektrochemischen Doppelschicht einer Festkörperoberfläche, die sich im Gleichgewicht mit einer Elektrolyt-Lösung befindet. Die elektrochemische Doppelschicht wird dabei in eine starre STERN-Schicht, welche die innere und äußere HELMHOLTZ-Schicht beinhaltet, und eine

diffuse GOUY-CHAPMAN-Schicht unterteilt. Betrachtet man den Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand zur Festkörperoberfläche, so erkennt man einen linearen Abfall für die starre STERN-Schicht und einen exponentiellen für die GOUY-CHAPMAN-Schicht bis zum Endwert Null. Nicht berücksichtigt wird bei diesem Modell allerdings die Existenz von Wasserschichten in der inneren HELMHOLTZ-Schicht, die ebenfalls die Ausbildung und die Eigenschaft der elektrochemischen Doppelschicht beeinflussen und die in einem Modell von BOCKRIS enthalten sind /42/.

### 3.4.3.2 Zetapotential

Das Zetapotential stellt eine Größe dar, die in gewissem Maße eine Aussage über die Hydrophilie der Festkörperoberfläche liefert. Sie gibt dabei, nicht wie die noch später erwähnten Kontaktwinkel, eine direkte Auskunft über das Benetzungsverhalten, sondern über den Ladungszustand der Oberfläche, der einen Einfluß auf die Hydrophilie hat. Außerdem kann mit dieser Meßgröße die Wirkung von oberflächenaktiven Substanzen und der Einfluß von pH-Wert-Änderungen beschrieben werden.

Das Zetapotential läßt sich, unter der Annahme laminarer Strömung durch eine Kapillare, deren Kapillarradius über die gesamte Kapillare konstant und im Vergleich zur Dicke der elektrochemischen Doppelschicht groß ist, nach der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-Gleichung (Gl. 3-11) aus dem Strömungspotential berechnen /43/:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \kappa \cdot E_s}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \Delta p} \quad \text{Gl. 3-11}$$

|              |  |
|--------------|--|
| $\zeta$      | Zetapotential [V]  |
| $E_s$        | Strömungspotential [V]                                     |
| $\kappa$     | spezifische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ] |
| $\Delta p$   | Druckdifferenz [Pa]  |
| $\eta$       | dynamische Viskosität [Pa s]                               |
| $\epsilon_r$ | relative Dielektrizitätskonstante                          |
| $\epsilon_0$ | elektrische Feldkonstante [ $\text{F m}^{-1}$ ]            |

Die Bewertung der  $\zeta$ -Potentialwerte sollte allerdings nicht unkritisch erfolgen, da die Berechnung des Zetapotentials nur mit einigen Ungenauigkeiten möglich ist. Voraussetzung für eine genaue Berechnung wäre die Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten, der spezifischen Leitfähigkeit und der Viskosität innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht, die allerdings meßtechnisch nicht zu erfassen sind. Zur Berechnung werden daher die Werte für die reine Elektrolyt-Lösung im Hauptstrom eingesetzt.

Weiterhin gilt die HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-Gleichung nur, wenn der Ladungstransport in der Elektrolyt-Lösung erfolgt. Diese Annahme wird aber bei geladenen Membranen nicht exakt erfüllt. Der Grund dafür ist, daß mit zunehmender Festladung mehr Ladungsträger pro Volumeneinheit in der Phasengrenze Membran/Elektrolyt-Lösung vorhanden sind und somit der Widerstand dieser Grenzschicht abnimmt. Ist der Widerstand der Elektrolyt-Lösung größer, führt dies zu einem verstärkten Ladungstransport über die Membranoberfläche bzw. Phasengrenze Membran/Elektrolyt-Lösung.

Ein Ansatz zur Berücksichtigung der Oberflächenleitfähigkeit stammt von FAIRBROTHER und MASTIN /44/. Er beinhaltet den additiven Zusammenhang zwischen der Oberflächenleitfähigkeit  $k_s$  und der Leitfähigkeit der Elektrolyt-Lösung  $k$  zu der tatsächlichen Leitfähigkeit der Phasengrenze  $k_r$  (Gl. 3-12):

$$\kappa_r = \kappa + \kappa_s \quad \text{Gl. 3-12}$$

Für die Leitfähigkeit gilt Gl. 3-13:

$$\kappa = \frac{L}{R \cdot A} \quad \text{Gl. 3-13}$$

Da  $L$  und  $A$  geometrische Größen sind, können diese in einer Zellkonstante  $C$  zusammengefaßt werden. Dadurch erhält man Gl. 3-14:

$$\kappa = \frac{C}{R} \quad \text{Gl. 3-14}$$

Wie erwähnt ist  $\kappa_s$  meßtechnisch nicht zugänglich. FAIRBROTHER und MASTIN gehen daher davon aus, daß, wenn der Widerstand der Elektrolyt-Lösung deutlich kleiner als der Widerstand der Grenzfläche wird, die Oberflächenleitfähigkeit vernachlässigt werden kann. Bei Verwendung einer 0,1 M KCl-Lösung gehen sie davon aus, daß ihre Annahme erfüllt wird. Man erhält dann für die Zellkonstante  $C$  (Gl. 3-15):

$$C = \kappa_{0,1 \text{ M KCl}} \cdot R_{0,1 \text{ M KCl}} \quad \text{Gl. 3-15}$$

und bei Verwendung der Meßlösung, einer 0,001 M KCl-Lösung, (Gl. 3-16):

$$C = \kappa_r \cdot R_{0,001 \text{ M KCl}} \quad \text{Gl. 3-16}$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen Gl. 3-15 und Gl. 3-16, Umformung nach  $k_r$  und Einsetzen in die HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-Gleichung für  $k = k_r$  ergibt sich Gl. 3-17:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot E_s}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \Delta p} \cdot \frac{\kappa_{0,1 \text{ M KCl}} \cdot R_{0,1 \text{ M KCl}}}{R_{0,001 \text{ M KCl}}} \quad \text{Gl. 3-17}$$

Die korrigierten Zetapotentialwerte unterscheiden sich bei definierten Systemen, festem pH-Wert und fester Elektrolytkonzentration nur in den Absolutwerten der Potentiale gegenüber den nichtkorrigierten Werten, nicht aber in der Lage der Potentialkurve, bezogen auf den Nulldurchgang, den man als isoelektrischen Punkt bezeichnet. Daher ist ein rein qualitativer Vergleich von  $\zeta$ -pH-Wert-Kurven, die unter gleichen Voraussetzungen erhalten wurden, ohne eine Korrektur möglich.

### 3.4.3.3 Meßanordnung

Das Strömungspotential läßt sich mit zwei verschiedenen Meßanordnungen erfassen. Wie aus Abb. 3-10 zu entnehmen ist, besteht zum einen die Möglichkeit der Durchströmung der porösen Membran. Hierbei betrachtet man das Porensystem der Membran als Kapillarbündel. Allerdings können hier die Abmessungen der einzelnen Kapillaren stark variieren. Außerdem kommt es in Kapillaren, die kleiner als 10 nm sind, bei stark verdünnten Elektrolyt-Lösungen, beispielsweise 0,001 M KCl-Lösung, zu einem teilweisen Überlappen der elektrochemischen Doppelschichten /45/.

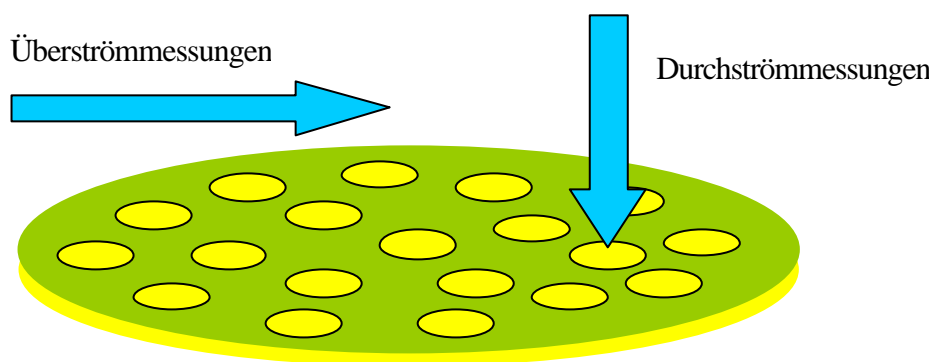


Abb. 3-10. Mögliche Meßanordnungen zur Bestimmung des Strömungspotentials.

Dieser Problematik kann man mit Hilfe der zweiten Meßanordnung, die auf ANDRADE /46/ zurückgeht, aus dem Weg gehen. In diesem Fall bilden zwei durch einen Abstandshalter (Spacer) mit definierter Dicke und definiertem Strömungskanal getrennte Membranen eine einzige Makropore, wobei beide Membranoberflächen tangential überströmt werden. Der Vorteil dieser Meßmethode ist neben einem Verhindern der Überlappung der elektrochemischen Doppelschichten das Erstellen einer bei jeder Messung gleich großen Pore.

### 3.4.4 Benetzungsverhalten

Die meist genutzte physico-chemische Methode zur Oberflächencharakterisierung von Polymeren ist die seit ungefähr 200 Jahren durchgeführte Messung von Kontaktwinkeln, die Flüssigkeitstropfen auf der Festkörperoberfläche bilden. Dadurch erhält man einfach und schnell Aussagen über das Benetzungsverhalten und die freie Oberflächenenergie. In Abb. 3-11 sieht man den Zusammenhang zwischen der freien Grenzflächenenergie  $\gamma_{sl}$ , der freien Oberflächenenergien des Feststoffs  $\gamma_{sv}$  bzw. der Flüssigkeit  $\gamma_{lv}$  und dem Kontaktwinkel  $\theta$ , der auch in der klassischen YOUNG-Gleichung (Gl. 3-18) wiedergegeben wird /47/.

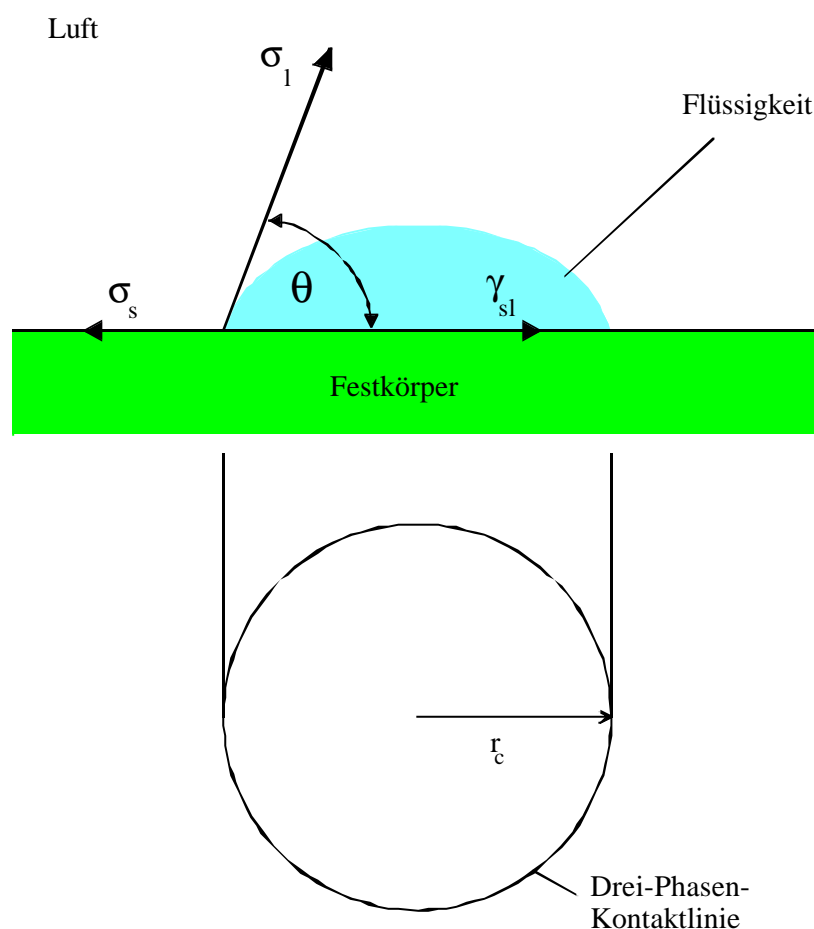


Abb. 3-11. Grenzflächenkräfte an der Berührungsstelle Luft/Flüssigkeit/Feststoff.

$$\gamma_{lv} \cos \Theta_e = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad \text{Gl. 3-18}$$

Diese Gleichung beschreibt den Kontaktwinkel  $\theta_e$  als Gleichgewichtsrandwinkel, der sich auf idealen Festkörperoberflächen mit Flüssigkeiten ausbildet und dem der niedrigste Energiezustand des Systems entspricht /47/. Er stellt laut YOUNG in gewisser Weise eine Materialkonstante dar. Dazu müssen allerdings einige Annahmen bezüglich der Oberflä-

chenbeschaffenheit gemacht werden. Diese muß dazu in atomaren Dimensionen glatt, planar, chemisch homogen und nicht deformierbar sein. Die YOUNG-Gleichung gilt allerdings nur für die einfachsten s/l/v-Systeme, wenn die Kontaktwinkel an allen Stellen der Kontaktlinie identisch sind und keine Veränderungen der Drei-Phasen-Wechselwirkungen entlang der Kontaktlinie berücksichtigt werden müssen. Betrachtet man einen auf einer idealen Oberfläche liegenden Tropfen, der im Gleichgewicht mit seinem Dampf steht, so erhält man zur Beschreibung aller Punkte der Drei-Phasen-Kontaktlinie, siehe Abb. 3-11, Gl. 3-19:

$$\gamma_{lv} \cos \Theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \tau \cdot \kappa_{gs} \quad \text{Gl. 3-19}$$

$\tau$       Linienspannung  
 $\kappa_{gs}$     Krümmung der Drei-Phasen-Kontaktlinie  
 $\Theta$       sichtbarer Kontaktwinkel

Mit  $\kappa_{gs} = 1/r_c$ , wobei  $r_c$  der lokale Radius der Kontaktlinie ist, erhält man Gl. 3-20:

$$\gamma_{lv} \cos \Theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \frac{\tau}{r_c} \quad \text{Gl. 3-20}$$

Daraus folgt für  $r_c \rightarrow \infty$  wieder die klassische YOUNG-Gleichung (Gl. 3-21):

$$\gamma_{lv} \cos \Theta_{\infty} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad \text{Gl. 3-21}$$

Kombiniert man nun Gl. 3-18 mit Gl. 3-20, so erhält man die modifizierte YOUNG-Gleichung (3-22):

$$\cos \Theta = \cos \Theta_{\infty} - \frac{\tau}{\gamma_{lv} \cdot r_c} \quad \text{Gl. 3-22}$$

Sie liefert die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Tropfengröße oder genauer gesagt vom Radius der Drei-Phasen-Kontaktlinie. Bestimmt man die Kontaktwinkel für ein ideales s/l/v-System in Abhängigkeit von der Tropfengröße und für einen unendlich großen Tropfen, so kann man bei Kenntnis der Oberflächenspannung  $\gamma_{lv}$  die Linienspannung aus der Auftragung  $\cos \theta$  gegen  $1/r_c$  bestimmen /48/.

Bei realen Festkörpern ist allerdings die Linienspannung nicht konstant. Sie ändert sich durch die Drei-Phasen-Wechselwirkungen entlang der Kontaktlinie.

Demnach kann man bei an realen Festkörperoberflächen gemessenen Randwinkeln nicht von Gleichgewichtsrandwinkeln sprechen. Chemische Heterogenitäten, Oberflächenrau-

higkeiten sowie Adsorptions- und Desorptionsprozesse aus der Gas- und Flüssigkeitsphase führen dazu, daß auf ein und derselben Oberfläche die freie Oberflächenenergie über den Raum gesehen stark variieren kann und verschiedene Kontaktwinkel gemessen werden. Abweichungen von bis zu  $40^\circ$  sind dabei möglich /49/. Man spricht von Randwinkelhysterese. Für diese Erscheinungen wurden in der Literatur die unterschiedlichsten Erklärungen gegeben /50/. Den meisten liegt die Idee zugrunde, daß bei Drei-Phasen-Systemen die freien Oberflächenenergien von rauhen und heterogenen Oberflächen verschiedene Minima aufweisen.

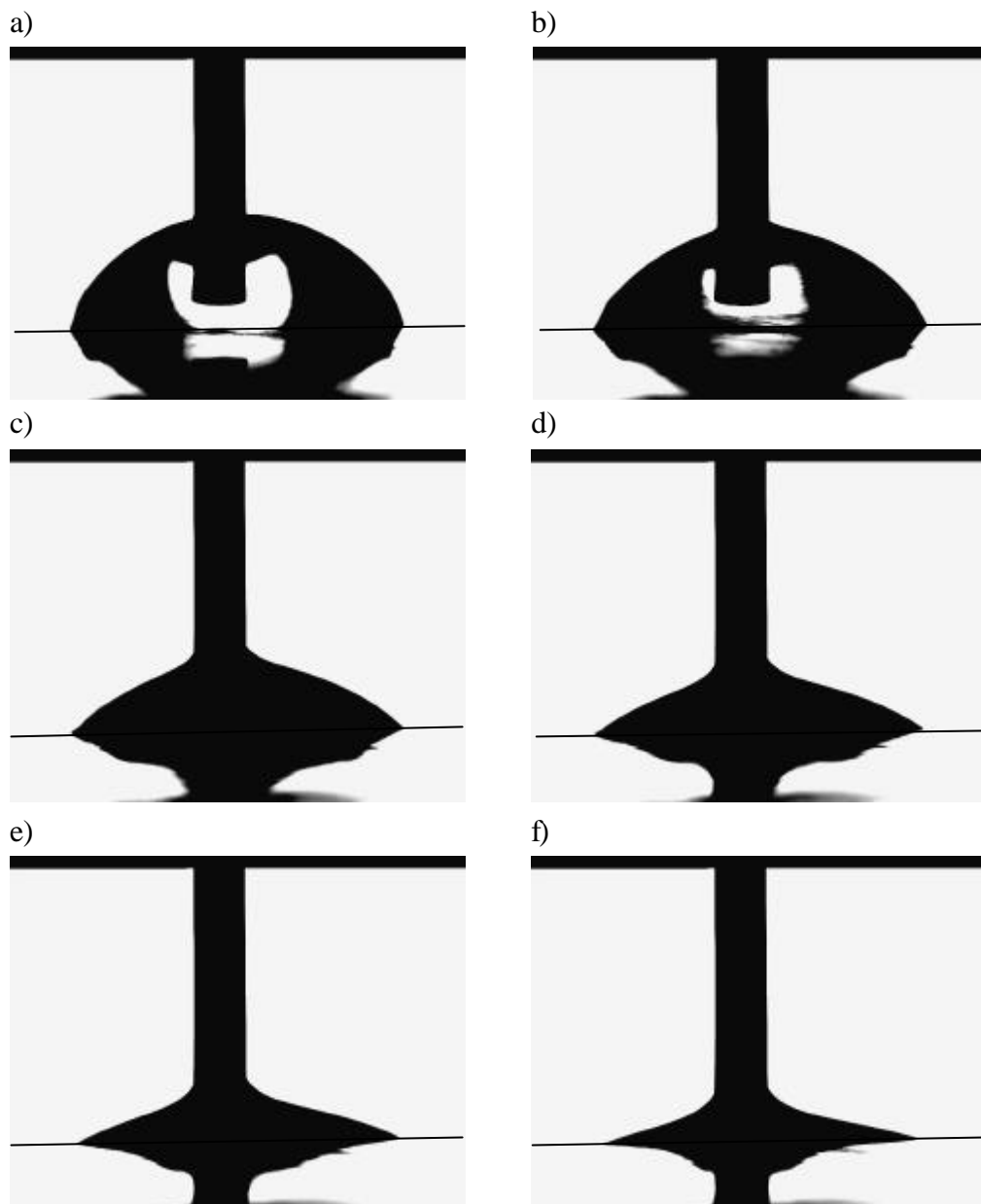


Abb. 3-12. Messung des Rückzugswinkels auf einer PA-Membran nach der Methode des aufliegenden Tropfens mit im Tropfen verbleibender Spritzenkanüle zur kontinuierlichen Flüssigkeitsentnahme.

Die kleinsten für eine Festkörperoberfläche meßbaren Randwinkel bezeichnet man als Rückzugswinkel, die größten als Fortschreitwinkel. Letztere beschreiben das Benetzungsverhalten der trockenen und die Rückzugswinkel das der benetzten Oberfläche.

Bei den Rückzugswinkeln (Abb. 3-12) spielt demnach auch die Filmbildung der Meßflüssigkeit auf der Festkörperoberfläche eine entscheidende Rolle. Nicht zu vergessen ist hier auch die Quellbarkeit des Materials, die auch einen Einfluß auf die Oberflächenrauigkeit hat. Die Quellbarkeit des Membranmaterials wird über die Funktionalität des Polymers beeinflusst. Festladungen führen in der Regel zu einer erhöhten Wasseraffinität und damit auch zu einer stärkeren Quellung der Membran im wäßrigen Medium. Des weiteren müssen bei der Randwinkelbestimmung eine Reihe von dynamischen Prozessen berücksichtigt werden, die ebenfalls eine Rolle bei der Hysterese spielen. Diese sind Lösungseffekte, Sedimentationseffekte und bei porösen Feststoffen die Kapillarwirkung der Poren.

Bei den Polymermembranen, die Objekt der Untersuchungen waren, kann davon ausgegangen werden, daß aus den Fortschreit- und Rückzugswinkeln, die nach der Sessile-drop-Methode bestimmt werden, die großen Unterschiede zwischen den beiden charakteristischen Größen eigentlich nicht durch Hysterese erklärt werden können. Man untersucht eher die Membran im trockenen und im feuchten Zustand und bekanntlich unterscheiden sich die Oberflächeneigenschaften für diese beiden Zustände.

In Abb. 3-13 ist die dynamische Entwicklung des Fortschreitwinkels an einem auf einer PA-Membran aufliegenden Wassertropfen dargestellt. Man erkennt die stetige Zunahme des Tropfenvolumens und der Länge der Basislinie mit der Zeit. Der Tropfen benetzt dabei immer neue Bereiche der Membranoberfläche. Die Unterschiede in den Kontaktwinkeln bei der Zunahme des Tropfenvolumens beruhen zum Teil auf der Randwinkelabhängigkeit von der Tropfenbasislinie [48, 49]. Weitere Gründe sind Veränderungen in der Oberflächenbeschaffenheit bei der Benetzung.

Es ist vor allem die Linienspannung zu nennen. Sie tritt bevorzugt bei kleinen Tropfenradien auf. Dies sieht man auch bei dem Tropfen a. Hier ist der Tropfenradius noch im kritischen Bereich, in dem die Linienspannung größere Auswirkungen auf den Randwinkel hat als bei großen Tropfen. Bei den Bildern e und f erkennt man fast keinen Unterschied mehr.



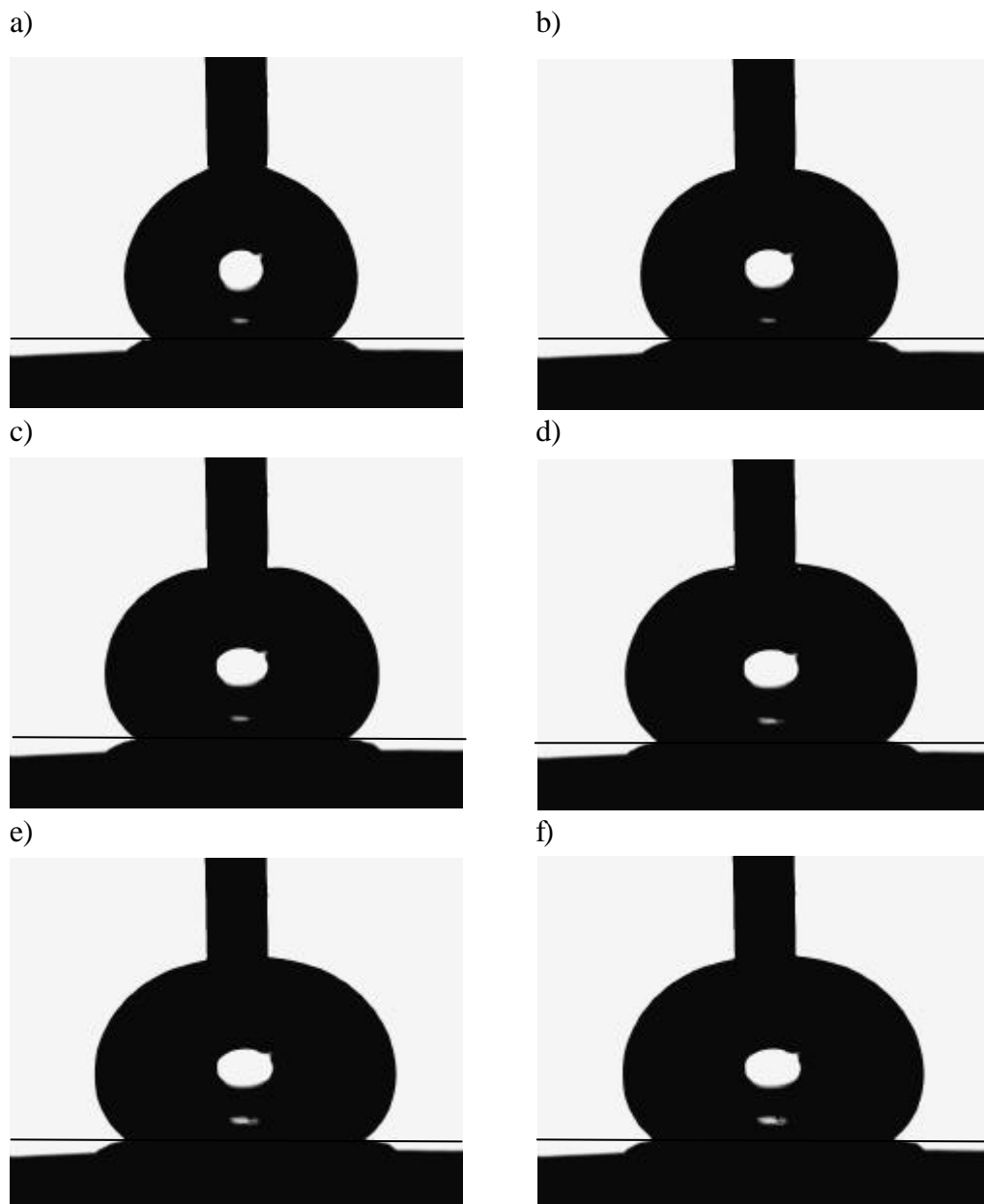


Abb. 3-13. Messung des Fortschreitwinkels auf einer PA-Membran nach der Methode des aufliegenden Tropfens mit im Tropfen verbleibender Spritzenkanüle zur kontinuierlichen Zudosierung.

### 3.4.4.1 Kontaktwinkel-Meßmethoden

Zur Bestimmung von Kontaktwinkeln gibt es eine Reihe von möglichen Meßmethoden. Für Membranen werden meist die Methoden des aufliegenden Tropfens oder der eingeschlossenen Blase genutzt (Abb. 3-14).

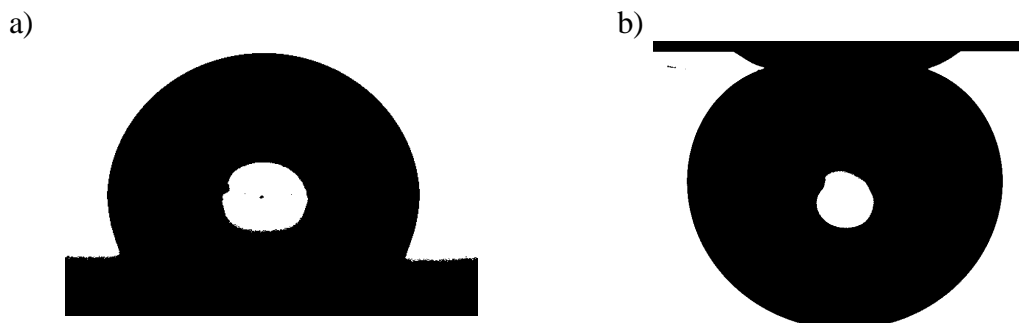


Abb. 3-14. Schattenkonturen eines aufliegenden Tropfens (a) und einer eingeschlossenen Blase (b), aufgezeichnet mit dem Kontaktwinkelmeßgerät OCA 20.

Die Kontaktwinkel, die Tropfen oder Blasen mit der Festkörperoberfläche bilden, können wiederum nach verschiedenen Methoden bestimmt werden. Die einfachste ist das Anlegen einer Tangente an die Tropfen- oder Blasenkontur im Schnittpunkt der Basislinie mit dem Tropfen (Blase) mittels eines Goniometermikroskopes mit anschließender Bestimmung des zwischen der Tangente und Basislinie gebildeten Winkels.

Möglich ist die Bestimmung nach der Tangentenmethode auch anhand von Tropfenfotografien. Eine Weiterentwicklung stellt die derzeit genutzte Methode der Tropfenkonturanalyse dar. In der Literatur wurde dieses Verfahren schon in den achtziger Jahren von NEUMANN et al. zur Bestimmung von Oberflächenspannungen und Kontaktwinkeln vorgestellt /51, 52, 53/. Dieses Verfahren wurde bis heute weitgehend automatisiert und bietet aufgrund verbesserter Computersoft- und -hardware und dem Einsatz von Videoaufzeichnungen der Tropfen bzw. Blasen eine Vielzahl von verschiedenen Auswertungsmethoden der Tropfenkonturen. Neben der immer noch genutzten Tangentenmethode können die Tropfenkonturen über verschiedene Anpassungen an Kreis- oder Ellipsengeometrien mathematisch ausgewertet werden. Eine besonders elegante Möglichkeit zur Bestimmung von Oberflächenspannungen und Kontaktwinkeln aus der Tropfenkontur ist die LAPLACE-Anpassung. Sie basiert auf der verallgemeinerten LAPLACE-Gleichung für Kapillarität /54, 55/ und liefert die bisher genaueste Auswertung von Tropfenkonturen. Die neuste Entwicklung zur Auswertung von Tropfenkonturen liefern NEUMANN et al. /56/ mit einer automatisierten Polynom-Anpassung. Der Unterschied zur LAPLACE-Anpassung liegt in der Art der Auswertung der Tropfenkontur. Hier werden für jeden Punkt in der Nähe der

Drei-Phasen-Kontaktpunkte auf der rechten und linken Seite des Tropfens die Kontaktwinkel über das Anlegen einer Tangente bestimmt. Die ersten 20 Punkte der digitalisierten Tropfenkontur an der Drei-Phasen-Kontaktlinie werden dabei durch verschiedene Polynom-Anpassungen bestimmt. Der Punkt mit dem besten Korrelationskoeffizienten stellt den Drei-Phasen-Kontaktpunkt dar. Legt man in diesem Punkt die Tangente an, so erhält man den Kontaktwinkel für das System. Im Idealfall, also bei perfekt achsensymmetrischen Tropfen, sind die Kontaktwinkel auf beiden Seiten des Tropfens identisch, bei realen Tropfen unterscheiden sie sich.

Neben diesen Verfahren, denen alle die Auswertung von Tropfen- (Blasen)-konturen zugrunde liegen, gibt es weitere Methoden zur Bestimmung von Kontaktwinkeln, die jedoch nicht alle zur Charakterisierung von Membranen genutzt werden können.

Weitere für die Membrancharakterisierung zu verwendende Methoden sind die auf der WILHELMY-Plattenmethode basierende vertikale Stab-Methode /57/ und das Kapillar-Brücken-System CBS (capillary bridge system) /58/.

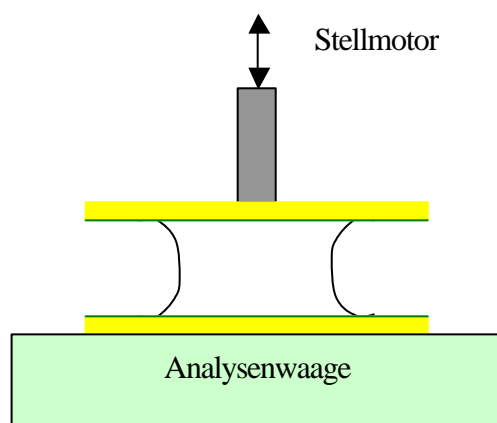


Abb. 3-15 Schematische Darstellung des Kapillar-Brücken-Systems (CBS) /58/.

Beim CBS (Abb. 3-15) bildet die Meßflüssigkeit eine Kapillar-Brücke zwischen zwei Festkörperoberflächen. Der untere Festkörper liegt dabei auf einer Analysenwaage, während der obere Festkörper mittels Stellmotor in definierte Abstände zur unteren Festkörperoberfläche gebracht werden kann. Die auf den unteren Festkörper wirkende Kraft wird in Abhängigkeit des Abstandes beider Festkörperoberflächen bestimmt. Die Kontaktwinkel erhält man dann aus dem Vergleich der experimentell bestimmten Kraft und der für verschiedene Kontaktwinkel numerisch berechneten Kräfte.

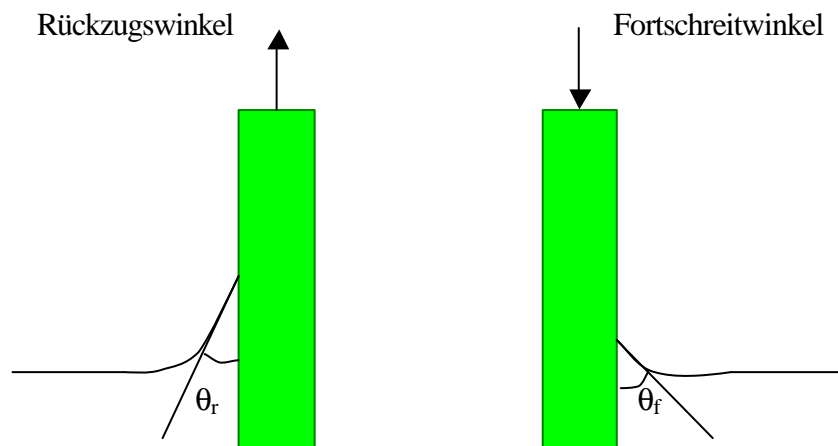


Abb. 3-16. Schema der Kontaktwinkelmessung nach der Stabmethode.

Bei der Stabmethode, siehe Abb. 3-16, werden nicht Flachmembranen, sondern mit dem Membranmaterial überzogene Stäbe zur Kontaktwinkelbestimmung verwendet. Die Auswertung erfolgt durch Konturanalyse der entstehenden Flüssigkeitsmenisken, die sich beim Herausziehen bzw. beim Absenken des Stabes in die Meßflüssigkeit ergeben. Man erhält dabei je nach Bewegungsrichtung die Fortschreit- bzw. Rückzugswinkel.

#### 3.4.4.2 Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung

Zur Bestimmung der freien Oberflächenenergien von Festkörpern werden neben den Kontaktwinkeln, die Flüssigkeitstropfen auf einer Festkörperoberfläche bilden, auch die Oberflächenspannungen der Meßflüssigkeiten benötigt. Möglichkeiten zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten werden in der Literatur beschrieben [19]. Die bekanntesten sind:

- Drahtbügelmethode nach LENARD
- Kapillaranstiegsmethode
- Blasendruckmethode
- Ringmethode nach DU NOÜY
- Vertikalplattenmethode nach WILHELMY
- Methode des hängenden Tropfens (*pendant drop*)
- *Spinning-drop*-Methode
- *Sessile-drop*-Methode
- *Captive-bubble*-Methode

Die Methoden des aufliegenden Tropfens und der eingeschlossenen Blase wurden schon bei den Meßmethoden zur Kontaktwinkelbestimmung beschrieben. Näher erläutert werden soll nur die des hängenden Tropfens (*pendant-drop*). Die Methode beruht auf den geometrischen Abmessungen eines am Kapillarende einer senkrecht stehenden Kapillare hängenden Tropfens (Abb. 3-17). Als Kapillare dient in der Regel die Kanüle einer Dosierspritze. Gemessen werden der maximale Tropfendurchmesser und der minimale Durchmesser am Abrißpunkt des Tropfens. Vermessen werden hängende Tropfen mit maximalen Volumina, die gerade noch nicht von der Kapillare abreißen.

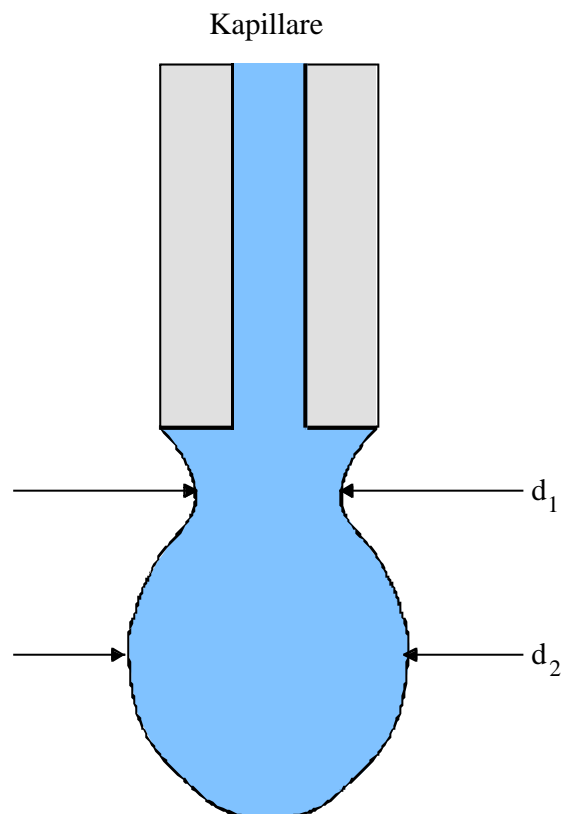


Abb. 3-17. Meßprinzip des hängenden Tropfens.

Zur Auswertung der Tropfenkonturen werden heutzutage, wie bei der Kontaktwinkelbestimmung, videogestützte Tropfenkonturanalyse-Systeme genutzt. Das Tropfenkonturanalyse-System ADSA (**A**xisymmetric **D**rop **S**hape **A**nalysis) /59/ und das genutzte System liefern neben der Flüssigkeitsoberflächenspannung auch Daten für die Tropfenfläche und das -volumen. Bei den Methoden *sessile-drop* und *captive-bubble* erhält man zusätzlich die Länge der Basislinie des Tropfens. Hier werden die Oberflächenspannungen der Meßflüssigkeiten direkt aus einer Anpassung der Tropfenkontur an die verallgemeinerte LAPLACE-Gleichung berechnet.

### 3.4.4.3 Methoden zur Berechnung der freien Oberflächenenergien von Festkörpern

Zur Bestimmung der freien Oberflächenenergien gibt es eine Reihe von Modellen, die auf einem Zusammenhang zwischen den Oberflächenkräften und den Randwinkeln basieren. Die in der Literatur am häufigsten genannten empirischen Gleichungen zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie sind die in Tab. 3-2 aufgeführten Gln. 3-23 - 3-28.

Tab. 3-2. Empirische Gleichungen zur Ermittlung der freien Oberflächenenergie aus Kontaktwinkel- und Oberflächenspannungsdaten.

| Modell                             | Gleichung   |   |
|------------------------------------|---|---|
| NEUMANN /60/                       | $\cos \Theta = \frac{(0,015 \cdot \gamma_s - 2) \cdot (\gamma_s \cdot \gamma_l)^{\frac{1}{2}} + \gamma_l}{\gamma_l \left[ 0,015 \cdot (\gamma_s \cdot \gamma_l)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]}$               | Gl. 3-23  |
| OWENS, WENDT,<br>KAELBE /61, 62/   | $(1 + \cos \Theta) \cdot \gamma_l = 2 \cdot \left[ (\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)^{\frac{1}{2}} \right]$   | Gl. 3-24  |
| WU /63/                            | $(1 + \cos \Theta) \cdot \gamma_l = 4 \cdot \left[ \frac{\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d}{\gamma_l^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_l^p \cdot \gamma_s^p}{\gamma_l^p + \gamma_s^p} \right]$                     | Gl. 3-25  |
| FOWKES /64/                        | $(1 + \cos \Theta) \cdot \gamma_l = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}$  | Gl. 3-26  |
| VAN OSS, CHAUD-<br>HURY, GOOD /65/ | $(1 + \cos \Theta) \cdot \gamma_l = 2 \cdot \left[ (\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_l^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^+ \cdot \gamma_l^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^- \cdot \gamma_l^+)^{\frac{1}{2}} \right]$ | Gl. 3-27  |
| Equation of state<br>/66, 67/      | $\cos \Theta = -1 + 2 \sqrt{\frac{\gamma_s}{\gamma_l}} \cdot e^{-\beta(\gamma_l - \gamma_s)^2}$   | Gl. 3-28  |
| $\gamma_l$                         | Oberflächenspannung (liquid)  | $\gamma_s$ freie Oberflächenenergie (solid)       |
| $\gamma_l^d$                       | Dispersionskomponente   | $\gamma_s^d$ Dispersionskomponente                |
| $\gamma_l^p$                       | polare Komponente   | $\gamma_s^p$ polare Komponente                    |
| $\gamma_l^{LW}$                    | Lifshitz-van der Waals-Komponente   | $\gamma_s^{LW}$ Lifshitz-van der Waals-Komponente |
| $\gamma_l^+$                       | Elektronenakzeptor-Parameter  | $\gamma_s^+$ Elektronenakzeptor-Parameter         |
| $\gamma_l^-$                       | Elektronendonator-Parameter   | $\gamma_s^-$ Elektronendonator-Parameter          |
| $\beta$                            | Konstante (0,0001247 [(m <sup>2</sup> mJ <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup> ])  |   |

Am Beispiel des Verfahrens von OWENS, WENDT und KALBE soll die Bestimmung der freien Oberflächenenergie aus Kontaktwinkel- und Oberflächenspannungsdaten erläutert werden. Durch Umstellung von Gl. 3-24 erhält man eine Geradengleichung  $y = m \cdot x + b$ . Mit Gln. 3-29 können  $x$  und  $y$  wie folgt ausgedrückt werden (Gln. 3-30 und 3-31):

$$\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p \quad \text{Gl. 3-29}$$

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_l - \gamma_l^d}{\gamma_l^d}} = \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \quad \text{Gl. 3-30}$$

$$y = \frac{1 + \cos \Theta}{2} \cdot \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} \quad \text{Gl. 3-31}$$

Werden für verschiedene Testsubstanzen die Kontaktwinkel gemessen und sind die Oberflächenspannungen und deren disperse und polare Komponenten bekannt, kann man aus diesen Daten eine Ausgleichsgerade ermitteln (Abb. 3-18), deren Steigung den polaren Anteil und der Achsenabschnitt den dispersen Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers liefert.

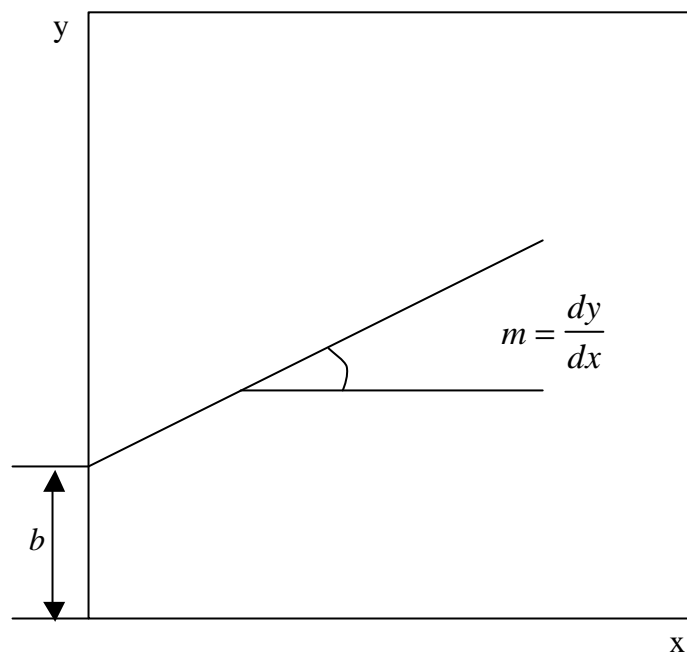


Abb. 3-18 Bestimmung des dispersen und polaren Anteils der Festkörperoberflächenenergie.

Die Steigung  $m$  der Ausgleichsgeraden und der y-Achsenabschnitt  $b$  sind dann durch die Gln. 3-32 und 3-33 gegeben:

$$m = \sqrt{\gamma_s^p} \quad \text{Gl. 3-32}$$

$$b = \sqrt{\gamma_s^d} \quad \text{Gl. 3-33}$$

Durch Umformung erhält man für die dispersen und polaren Anteile der Festkörperoberflächenspannung die Gln. 3-34 und 3-35:

$$\gamma_s^p = m^2 \quad \text{Gl. 3-34}$$

$$\gamma_s^d = b^2 \quad \text{Gl. 3-35}$$

Gl. 3-36 liefert dann die Oberflächenspannung des Festkörpers:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{Gl. 3-36}$$

Die freie Oberflächenenergie des Festkörpers kann dann durch Einsetzen der Oberflächenspannungs- und Kontaktwinkelwerte in die YOUNG-Gleichung berechnet werden. OWENS, WENDT und KALBE verwendeten zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden nur zwei Testflüssigkeiten. Alle anderen erwähnten Verfahren sind von gleicher Art, nutzen in der Regel aber mehrere Testflüssigkeiten für die Bestimmung der Ausgleichsgeraden.

Derzeit findet vor allem das Modell *Equation of State* Anwendung, da dieses für die meisten Flüssigkeiten, die unterschiedliche Oberflächenspannungen aufweisen, relativ konstante Werte für die freie Oberflächenenergie der untersuchten Festkörperoberflächen liefert. NEUMANN et al. zeigten in ihren Arbeiten, daß die mit ADSA gemessenen Kontaktwinkel im Konflikt mit den nach FOWKES und LIFSHITZ-VAN DER WAALS berechneten Oberflächenspannungen stehen /68/. Es wurden Abweichungen in der Dispersionskomponente der Oberflächenspannung von bis zu 30% je nach Berechnungsmethode gefunden. Außerdem wurde die Behauptung von VAN OSS et al. /69/, daß Flüssigkeiten, die auf einer Festkörperoberfläche Kontaktwinkel gleicher Größe bilden, nicht unbedingt gleiche Oberflächenspannungen besitzen müssen, widerlegt /70/. Flüssigkeiten mit gleichen Oberflächenspannungen, auch unterschiedlicher Polarität, liefern gleiche Kontaktwinkel.



### 3.4.5 Kraftfeldmikroskopie

Nach der Erfindung des Rastertunnelmikroskops, das zur Untersuchung feinsten topographischer Strukturen eingesetzt werden kann, stand die Entwicklung von weiteren Rastermethoden im Interesse der Forschung. Alle diese neuen Verfahren beruhen auf einer kontrollierten elektrischen Ansteuerung von Piezokristallen zur Abstandsverschiebung bis in den atomaren Bereich.

Zur Oberflächencharakterisierung von Polymermembranen hat sich eine dieser Neuentwicklungen durchgesetzt, das Atomkraftmikroskop (**A**tomic **F**orce **M**icroscope, **AFM**), das in der Literatur erstmals 1986 erwähnt wurde /71/. Es besitzt auf diesem Gebiet gegenüber der Rastertunnelmikroskopie zwei wesentliche Vorteile. Zum einen können damit auch elektrisch nicht leitende Proben untersucht werden. Und zum anderen besteht die Möglichkeit, Messungen unter Wasser durchzuführen.

Mit der AFM hat man demnach ein Verfahren, mit dessen Hilfe man Membranoberflächen im feuchten, gequollenen Zustand visualisieren kann. Weiterhin erhält man Aufschlüsse über die Struktur und Topologie sowie einen Zugang zu Oberflächenrauigkeitsdaten.

Wie man in Abb. 3-19 erkennen kann, arbeitet das Kraftfeldmikroskop nach dem Prinzip des Tonarms an einem Schallplattenspieler. Hierbei dient eine Feder als Hebelarm, an dessen Unterseite eine feine Spitze angebracht ist. Als Spitze kann zum Beispiel ein Diamantsplitter genutzt werden, aber auch Spitzen, die aus mikromechanisch präpariertem Silicium bestehen, sind möglich.

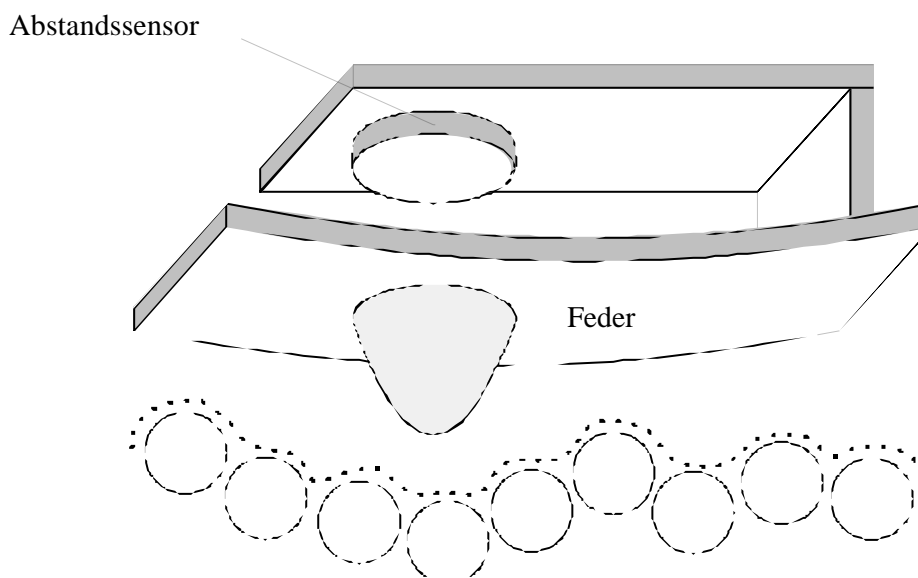


Abb. 3-19. Schematische Darstellung des Grundprinzips des Atomkraftmikroskops /72/.

Führt man diese an die Oberfläche eines Festkörpers heran, so kommt es zwischen dem vordersten Atom der Spitze und einem Oberflächenatom zu Wechselwirkungen, die in elektrostatischen, VAN DER WAALS-, Reibungs- und magnetischen Kräften begründet sind.

Das Abtasten der Oberfläche in x,y-Richtung erfolgt, wie oben erwähnt, durch einen Piezoantrieb, nach einem vorgegebenen Raster, bei dem die Auflösung in den Subnanometerbereich reicht. Bei der Abtastung wird die Kraft zwischen der Spitze und der Festkörperoberfläche, die mit einer Größenordnung von ca.  $10^{-11}$  N um zwei Zehnerpotenzen kleiner als die Bindungsstärke von kovalenten Bindungen ist, durch eine Servo-Anordnung konstant gehalten. Mit dem Abstandssensor, einem Tunnelmikroskop oder einem abgelenkten Laserstrahl, wird die daraus resultierende Verbiegung des beweglichen Hebelarms, die im Nanometerbereich liegen kann, aufgezeichnet. Hierbei wird allerdings nur selten die theoretisch mögliche atomare Auflösung erzielt.

Aus den AFM-Daten läßt sich die durchschnittliche Rauigkeit  $R_a$  berechnen. Sie ist definiert als (Gl. 3-37) /73/:

$$R_a = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=0}^N |Z_i - \bar{Z}| \quad \text{Gl. 3-37}$$

$N$  Gesamtzahl der Punkte in der Matrix

$Z_i$  Höhe des i-ten Punktes über dem Referenzwert

$$\bar{Z} \quad \bar{Z} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=0}^N Z_i \quad (\text{arithmetisches Mittel der Höhen})$$

Die angegebene durchschnittliche Rauigkeit, auch mittlere Rauigkeit genannt, erfaßt nur die Rauigkeiten, die innerhalb des Rasterbereichs liegen. Üblich sind Bildgrößen zwischen 1·1 und 150·150 µm. Die mittleren Rauigkeiten geben allerdings nur für homogene Oberflächen auch die tatsächliche Oberflächenbeschaffenheit wieder. Um aus den ermittelten Daten einen Aufschluß über die Homogenität des Testmaterials zu erhalten, trägt man die berechneten mittleren Rauigkeiten gegen die Kantenlänge des abgescanten Bereichs auf. Für homogene Oberflächen verlaufen die erhaltenen Kurven schon für kleine Rasterbereiche in ein Plateau, für heterogene dagegen nehmen die Rauigkeitswerte mit der Rastergröße zu oder schwanken stark.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Ausgangsmaterial

Als Membranpolymer wurde das technisch bereits genutzte, aliphatisch-aromatische Polyamid Trogamid T der Firma Dynamit Nobel, dessen Strukturformel in Abb. 4-1 zu sehen ist, eingesetzt. Die chemische Bezeichnung lautet Polytrimethylhexamethylenterephthalamid. Das Polyamid wird durch Polykondensation von Terephthalsäure und 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin erhalten. Die genormte Kurzbezeichnung des Polymers lautet PA 6-3-T. Dieses Polyamid besitzt filmbildende Eigenschaften, die für die Membranherstellung Voraussetzung sind.

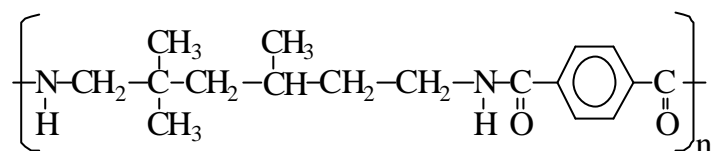


Abb. 4-1. Strukturformel von Trogamid T.

### 4.2 Herstellung der Membranen

Bei der Membranherstellung wurden zwei Ziele verfolgt. Zum einen sollten Membranen mit hohen Flußleistungen hergestellt werden, die anschließend durch heterogene Modifikation für einen bestimmten Trennprozeß maßgeschneidert werden sollten. Zum anderen sollten Membranen mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften hergestellt werden, um den Einfluß von Porengröße und Oberflächenrauigkeit auf die Hydrophilie zu klären.

Die geeigneten Herstellungsbedingungen für UF-Membranen sollten aus der Variation der vier wichtigsten Herstellungsparameter gefunden werden. Es wurden für die hochviskose Polymerlösung Polymerkonzentrationen von 10 bis 15% (g/g), für den Lösungsvermittler oder Porenbildner LiCl ein Anteil von 3% (g/g) und für das Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon von 82 bis 87% (g/g) festgelegt. Die Rakelhöhe betrug 200 oder 300 µm, die Verweilzeit an der Luft wurde zwischen 10 und 60 s und die Fällbadtemperatur zwischen 277 und 293 K variiert.

Für die Oberflächencharakterisierung wurde die Polymerkonzentration auf 15% (g/g), die des Porenbildners auf 3% (g/g) und die des Lösungsmittels auf 82% (g/g) festgelegt, die Verweilzeit wurde zwischen 10 und 3600 s variiert. Die Rakelhöhe betrug bei allen hergestellten Membranen 200 µm und die Fällbadtemperatur 293 K.

Tab. 4-1. Herstellungsparameter.

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| Polymere                        | Trogamid T (PA 6-3-T)                     |
| Porenbildner                    | LiCl                                      |
| Lösungsmittel                   | NMP                                       |
| <b>Polymerkonzentration</b>     | <b>10 – 15% (g/g)</b>                     |
| Porenbildnerkonzentration       | 3% (g/g)                                  |
| Lösungsmittelkonzentration      | 82 – 87% (g/g)                            |
| <b>Rakelhöhe</b>                | <b>200 – 300 <math>\mu\text{m}</math></b> |
| <b>Verweilzeit</b>              | <b>10 – 3600 s</b>                        |
| relative Luftfeuchtigkeit       | 55 – 60%                                  |
| Temperatur                      | 291 – 298 K                               |
| Fällbad                         | H <sub>2</sub> O                          |
| dem Fällbad zugesetzte Additive | keine                                     |
| <b>Fällbadtemperatur</b>        | <b>277 oder 293 K</b>                     |
| mittlere Ziehgeschwindigkeit    | 10 cm s <sup>-1</sup>                     |

### 4.3 Membranmodifizierung

Die Membranmodifizierung erfolgte in Anlehnung an eine in der Literatur von PHUNG und SCHULZ beschriebene Methode /29/, bei der das Polyamid in einem ersten Schritt mittels Natriumhypochlorit-Lösung in ein N-Chlor-Derivat überführt wird, welches in einem zweiten Schritt in einer redoxinitiierten radikalischen Pfcopolymerisation mit Glycidylmethacrylat umgesetzt wird. Anders als bei HOSCH, der dieses Verfahren auf runde Membranen mit einem Durchmesser von 60 mm übertragen hatte /74/, konnten aufgrund einer neu konstruierten Membranhalterung runde Membranen mit einem Durchmesser von 160 mm modifiziert werden.

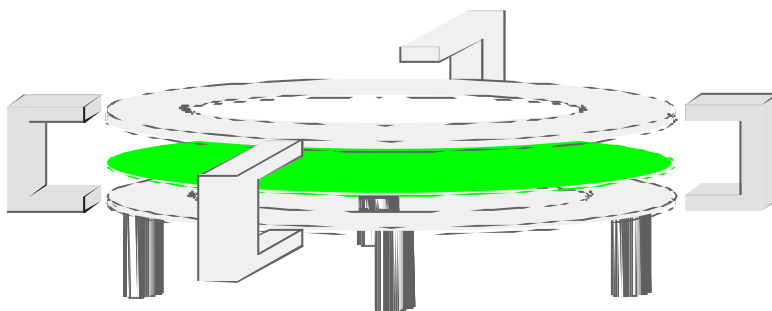


Abb. 4-2. Membranhalterung für die heterogene Modifikation.

Bei der Reaktion mußte der Kontakt von aufgewirbelten Monomertröpfchen mit der Membran verhindert werden, da es dadurch zu einem Aufquellen der Membran unter Verlust der Membranstruktur kommt. Dazu wurde ein Glasreaktor, dessen schematischer Aufbau in Abb. 4-3 zu sehen ist, konstruiert. Mittels der Membranhalterung (Abb. 4-2) konnte der Kontakt zwischen Membran und nicht gelöstem Monomer verhindert werden.

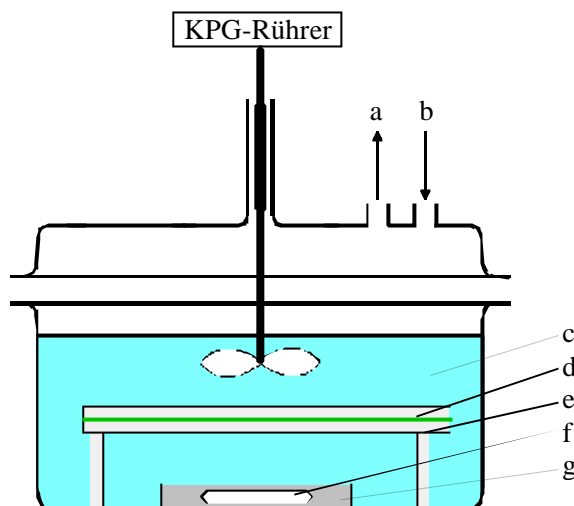


Abb. 4-3. Schematische Darstellung der Apparatur zur Pfropfcopolymerisation von PA-Membranen. (a), (b) Schutzgasein- und -auslaß, (c) wässrige Phase, (d) Membran, (e) Membranhalterung, (f) Magnetührstab, (g) Petri-Schale mit Monomer

Sie bestand aus zwei Teflon-Ringen mit Standfüßen, zwischen denen die Membran eingeklemmt wurde. Der Abstand zwischen der Membran und dem Monomer betrug bei allen durchgeführten Reaktionen 4 cm. Die trennaktive Oberfläche der Membran zeigte dabei in Richtung des ungelösten Monomers. Die Stützscheibe wurde mit einer Teflon-Scheibe abgedeckt. Hierdurch sollte gewährleistet werden, daß die Pfropfung nahezu vollständig auf der trennaktiven Oberfläche erfolgt.

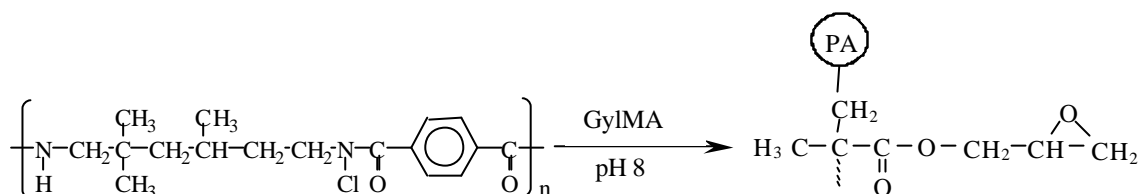
Zur Darstellung von Membranen mit unterschiedlichen Ladungszuständen wurden die Epoxy-Gruppen der aufgepfropften Seitenketten funktionalisiert. Neutrale Membranen wurden durch Hydrolyse der Epoxy-Gruppen erhalten. Zur Darstellung von Ionenaustauschermembranen wurden Reaktionen mit unterschiedlichen nucleophilen Agentien durchgeführt. Neben der Quarternisierungsreaktion mit Trimethylamin und HCl, die zu positiv geladenen Membranen führt, wurden die Epoxy-Gruppen mit Iminodiacetat, Taurin und Sarcosin zu negativ geladenen Membranen umgesetzt.

### 4.3.1 N-Chlorierung der PA-Membran



Die Chlorierung der Trogamid T-Membranen erfolgte unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur in einer langsam gerührten wäßrigen Natriumhypochlorit-Lösung mit ca. 6,5% aktivem Chlor. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnten bei einer 90-minütigen Reaktion Chlorgehalte von ca. 5% (g/g) erhalten werden. Im Anschluß daran wurden die Membranen mit VE-Wasser gespült und aufgrund ihrer Lichtempfindlichkeit sofort mit Glycidylmethacrylat umgesetzt.

### 4.3.2 Radikalische Pfropfcopolymerisation der N-chlorierten PA-Membran



Die radikalische Pfropfcopolymerisation von Glycidylmethacrylat auf die N-chlorierte PA-Membran erfolgte bei Raumtemperatur unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre. Die Reaktion ist eine Zwei-Phasen-Reaktion, bei der die eine Phase, eine wäßrige Lösung aus 2000 mL Phosphatpuffer pH 8 und 2000 mL 0,2 N Natriumdithionit-Lösung, vorgelegt wurde. Die zweite Phase, die aus 50 mL, durch Vakuumdestillation über eine Vigreux-Kolonne vom Stabilisator befreitem /75/ GylMA bestand, wurde unter die wäßrige Phase in eine Petri-Schale geschichtet. Durch geeignete Wahl der Rührgeschwindigkeit der Rührer wurde versucht, eine gleichmäßige Konzentration an der gesamten Membranoberfläche zu erreichen. Ein Aufwirbeln der organischen Phase durch den Magnetrührstab war dabei zu vermeiden, um den Kontakt des Monomers mit der Membran zu verhindern, der zu einem Aufquellen der Membran unter Verlust der ursprünglichen Struktur führt. Die Polymerisationsreaktionen wurden, um verschiedene Pfropfungsgrade zu erhalten, nach Reaktionszeiten zwischen 1,5 und 6 Stunden abgebrochen, die Membranen aus dem Reaktionsgefäß genommen und mit VE-Wasser gespült. Die Lagerung der Membranen bis zu einer möglichen Derivatisierung erfolgte bei 4 °C in VE-Wasser. Die so erhaltenen Membranen werden als PA-E-Membranen bezeichnet.

#### 4.3.2.1 Bestimmung des Pfropfungsgrades von mit GylMA umgesetzten PA-Membranen

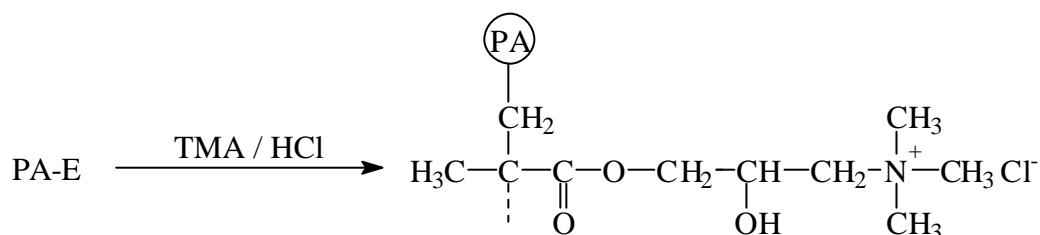
Die Pfropfcopolymerisation fand an kreisförmigen Membranen mit einem Durchmesser von 180 mm statt, wobei die für spätere Derivatisierungen nutzbare Membranfläche einen Durchmesser von ca. 160 mm aufwies. Der Pfropfungsgrad der PA-E-Membranen wurde gravimetrisch aus sechs ausgestanzten Kreisflächen mit einem Durchmesser von je 20 mm bestimmt. Dazu war es erforderlich, diese bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum zu trocknen und anschließend auszuwiegen. Das Referenzgewicht wurde an sechs ausgestanzten Kreisflächen der unmodifizierten Membran aus dem gleichen Membranfilm erhalten. Nach Gl. 4-1 berechnet sich der Pfropfungsgrad der einzelnen Membran /20/:

$$DG = \frac{m_{PF} - m_{PA}}{m_{PA}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 4-1}$$

$m_{PF}$  Masse der modifizierten Membran [g]

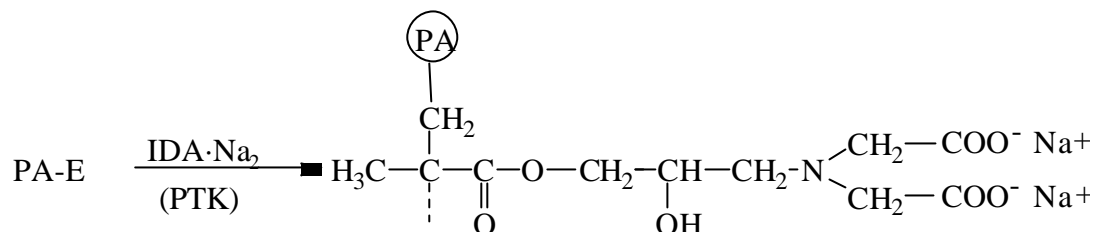
$m_{PA}$  Masse der Referenzmembran [g]

#### 4.3.3 Umsetzung mit Trimethylamin/HCl



Die Umsetzung der mit Glycidylmethacrylat gepfropften Membranen zu basischen Ionenaustauschern erfolgte durch Quarternisierungsreaktion mit Trimethylamin/HCl. Aufgrund der starken Reaktivität des Amins gegenüber Epoxiden verläuft diese Reaktion schon bei Raumtemperatur /76/. Die PA-E-Membranen wurden dazu 48 Stunden bei Raumtemperatur in eine langsam gerührte 25%-ige (v/v) wässrige Trimethylamin-Lösung gelegt. Nach Abbruch der Reaktion wurden die Membranen fünf Minuten in 1 N HCl gelegt und anschließend mit VE-Wasser bis zur pH-Neutralität gewaschen. Die Lagerung der derivatisierten Membran bis zur Charakterisierung erfolgte bei 4 °C in VE-Wasser. Die so erhaltenen positiv geladenen Membranen werden nachfolgend als PA-N-Membranen bezeichnet.

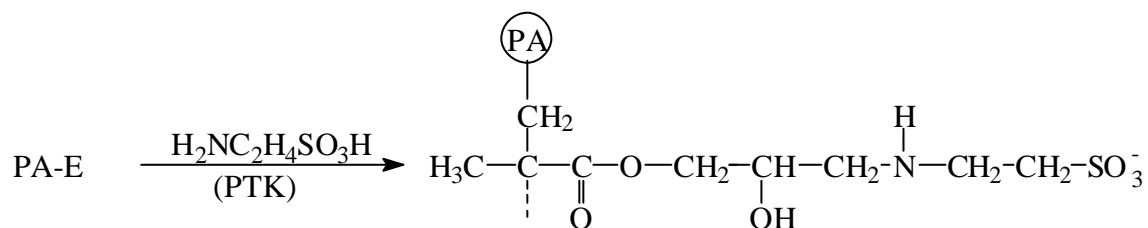
#### 4.3.4 Umsetzung mit Dinatriumiminodiacetat



Die Darstellung schwach saurer Ionen- bzw. von Chelattauschermembranen erfolgte durch Umsetzung mit Dinatriumiminodiacetat [77]. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des aufgepfropften Poly-Glycidylmethacrylats in Wasser wurde die Reaktion in Anlehnung an eine Methode von PAUL und RANBY [78] unter Anwendung eines Phasen-Transfer-Katalysators (PTK) durchgeführt.

Die Reaktionslösung bestand aus 6 g IDA·Na<sub>2</sub> und 6 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBAHS), gelöst in 1000 mL H<sub>2</sub>O. Die Reaktionen wurden bei zwei verschiedenen Reaktionstemperaturen und -zeiten durchgeführt, zum einen 48 Stunden bei 70 °C und zum anderen für 72 Stunden bei 65 °C. Nach Abbruch der Reaktion wurden jeweils die nicht umgesetzten Epoxy-Gruppen durch 24-stündige Umsetzung mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung hydrolysiert. Nach Spülung der Membran mit VE-Wasser bis zur pH-Neutralität erfolgte die Lagerung bis zu Charakterisierung bei 4 °C in VE-Wasser. Im weiteren werden die Membranen als PA-I-Membranen bezeichnet.

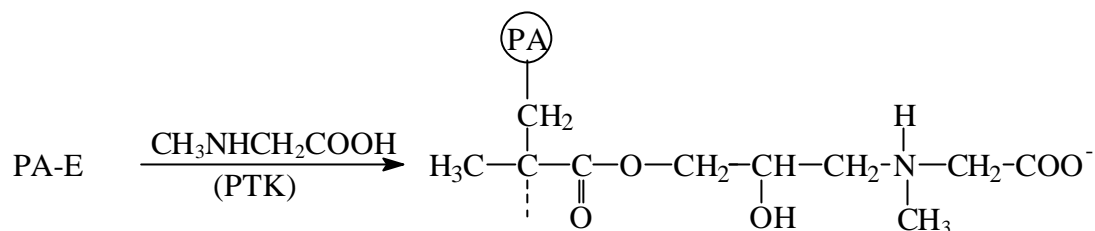
#### 4.3.5 Umsetzung mit Taurin



Die Umsetzung der PA-E-Membranen zu schwach sauren Ionenaustauschermembranen erfolgte analog der Umsetzung zu PA-I-Membranen mit Taurin. Die Membranen wurden in einer Lösung aus 6 g Taurin und 6 g TBAHS, gelöst in 1000 mL H<sub>2</sub>O, 48 Stunden bei 70 °C bzw. 72 Stunden bei 65 °C gerührt. Nicht abreagierte Epoxy-Gruppen konnten durch 24-stündige Reaktion mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung hydrolysiert werden. Wie bei den PA-I-Membranen erfolgte die Spülung der Membranen bis zur pH-Neutralität und die Lagerung bis zur Charakterisierung bei 4 °C in VE-Wasser. Im folgenden werden die Membranen als PA-T-Membranen bezeichnet.

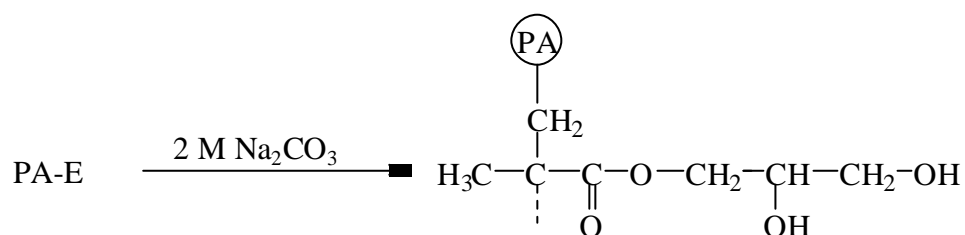


### 4.3.6 Umsetzung mit Sarcosin



Auch hier erfolgte die Umsetzung der PA-E-Membranen zu schwach sauren Ionenaustauschermembranen ähnlich der Umsetzung zu PA-I-Membranen. Hier bestand die Reaktionslösung aus 6 g Sarcosin und 6 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, gelöst in 1000 mL H<sub>2</sub>O. Im Gegensatz zu den anderen beiden erwähnten Reaktionen wurde die Umsetzung 48 Stunden bei 60 °C durchgeführt. Auch hier wurden die nicht umgesetzten Epoxy-Gruppen durch 24-stündige Reaktion mit 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung hydrolysiert, die Membranen anschließend bis zur pH-Neutralität mit VE-Wasser gespült. Die Lagerung bis zur Charakterisierung erfolgte bei 4 °C in VE-Wasser. Im folgenden werden die Membranen als PA-S-Membranen bezeichnet.

### 4.3.7 Hydrolyse



Die Hydrolyse der Epoxy-Gruppen der PA-E-Membranen erfolgte in einer 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abbruch der Reaktion wurden die Membranen bis zur pH-Neutralität mit VE-Wasser gespült und bis zur weiteren Verwendung bei 4 °C in VE-Wasser gelagert. Die Membranen werden in den folgenden Kapiteln als PA-OH-Membranen bezeichnet.

## 4.4 Bestimmung der Ultrafiltrationseigenschaften

### 4.4.1 Ultrafiltrationsapparatur

Zur Bestimmung der Ultrafiltrationseigenschaften von Membranen bestehen die beiden Möglichkeiten, UF-Experimente im *Dead-end*-Betrieb oder in einer Kreislaufapparatur durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Kreislaufapparatur verwendet, um die Membranen, ohne mehrmaliges Ein- und Ausbauen, zuerst zu kompaktieren und anschließend deren Wasser- und Produktflüsse zu bestimmen. Der Aufbau einer für den Kreislaufbetrieb geeigneten UF-Meßzelle ist Abb. 4-4 zu entnehmen. Die Meßzelle besteht aus einem PVC-Deckel mit einem Zulauf und einem Ablauf für das Retentat, einem PMMA-Hohlzylinder und einem PVC-Boden. Dieser dient als Auflage für eine Sinterplatte, die wiederum die Membran im UF-Experiment stützt. Um einen ungehinderten Permeatfluß zu ermöglichen, ist der Boden mit einer Art Drainage versehen. Im Deckel ist ein Rührer angebracht. Zur Verringerung der Konzentrationspolarisation an der Grenzschicht Flüssigkeit/Membranoberfläche wurde dieser neu entwickelt. Der Rührer besteht aus einem freigelagerten Magnetrührstab, an dem ein Prallblech aus V2A-Stahl angebracht ist. Hierdurch konnte die Rührerdrehzahl von  $300 \text{ U min}^{-1}$  bei der herkömmlichen Zelle auf  $1100 \text{ U min}^{-1}$  erhöht werden. Er ist im Gegensatz zu den bisher eingesetzten Rührern in der Höhe verstellbar und ermöglicht die Einstellung eines definierten Abstandes zwischen Rührer und Membranoberfläche.

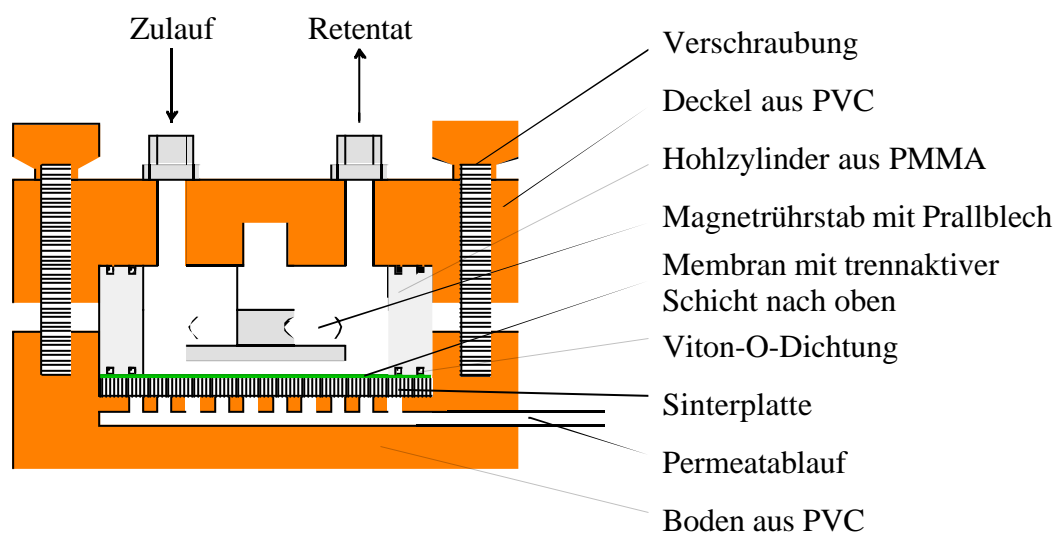


Abb. 4-4. Schematischer Aufbau einer Ultrafiltrationszelle.

Die Ultrafiltrationsexperimente wurden in einer UF-Kreislaufapparatur, die in Abb. 4-5 schematisch dargestellt ist, durchgeführt. Zur Bestimmung der Produktflüsse wurde aus

einem thermostatisierten Vorratsbehälter mittels einer Membrankolbenpumpe die wässrige Lösung von Dextranen unterschiedlicher Molmassen durch vier in Reihe geschaltete UF-Meßzellen gefördert. Dabei wird die Lösung kontinuierlich über ein Feinfilter von Schwebstoffen und Partikeln befreit. Das Retentat der letzten Meßzelle sowie die anfallenden Permeate der einzelnen Zellen werden in den Vorratsbehälter zurückgeführt, wo sie mittels Magnetrüher mit der Rohlösung vermischt werden. Zur Verringerung der Druckschwankungen aufgrund des Pumpenhubs der Pumpe wurden zwei Pulsationsdämpfer eingebaut. Zur Überwachung der Versuchsbedingungen wurden pH-Wert, Temperatur und Leitfähigkeit der Lösung kontinuierlich gemessen.

Durch ein Druckrückhalteventil nach der letzten Meßzelle kann der Druckgradient eingestellt werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß bei zu hoher Zellenzahl der Druckverlust über die in Reihe geschalteten UF-Zellen zu groß wird. Eine exakte Druckangabe bei den druckabhängigen Messungen ist bei diesem Meßaufbau nicht möglich, weil dazu der Druck nach jeder Zelle gemessen werden müßte. Hier wurde allerdings darauf verzichtet. Es erfolgten nur Druckmessungen vor der ersten und nach der letzten Meßzelle. Unter der Annahme eines linearen Druckabfalls über die einzelnen Meßzellen wurden die erhaltenen Werte für die Wasser- und Produktflüsse auf die gewünschten Druckwerte 3, 2 und 1 bar normiert.

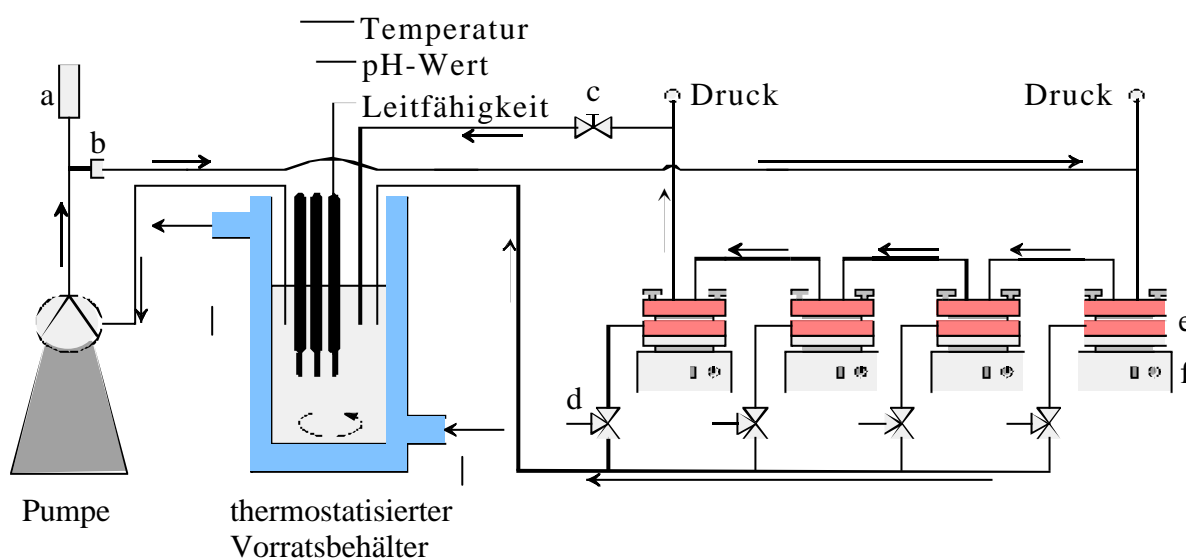


Abb. 4-5. Schematischer Aufbau einer Ultrafiltrationsapparatur. (a) Pulsationsdämpfer, (b) Feinfilter, (c) Druckrückhalteventil, (d) Drei-Wege-Hahn zur Permeatentnahme, (e) Ultrafiltrationszelle, (f) Magnetrührer.

#### 4.4.2 Versuchsdurchführung

Die Bestimmung der Wasser- und Produktflüsse erfolgte an mit gefiltertem RO-Wasser 24 Stunden bei 3 bar kompaktierten Membranen. Innerhalb dieser Konditionierungsphase fällt der Fluß auf einen stationären Wert ab. Anschließend folgt zuerst die Bestimmung der Wasserflüsse bei 3, 2 und 1 bar, danach die der Produktflüsse bei gleichen Drücken. Nach jeder Druckeinstellung wurde eine Konditionierung von einer Stunde vorgenommen. Zur Bestimmung der Flüsse wurden die Permeate der einzelnen Meßzellen für eine definierte Zeit aufgefangen und anschließend ausgewogen. Unter der Annahme, daß die Dichte der wäßrigen Lösungen vereinfacht  $1 \text{ g cm}^{-3}$  beträgt, wurden die in  $\text{g min}^{-1}$  erhaltenen Flußdaten in die Dimension  $\text{L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  mit dem Faktor 1.496,71 umgerechnet.

#### 4.4.3 Ermittlung der Molmassenausschlußgrenze

Die bei den Messungen der Produktflüsse von wäßrigen Dextran-Lösungen erhaltenen Permeatproben dienten zusätzlich zur Bestimmung des Siebkoeffizienten und der molekularen Trenngrenzen der Membranen. Mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) erfolgte die Auftrennung der Dextran-Gemische nach ihren unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina und den damit im Zusammenhang stehenden Molmassen. Der Grund für die Trennung liegt in einem Volumenausschluß, der auf die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten der zu trennenden Dextran-Moleküle in den mit der mobilen Phase gefüllten Poren des porösen Polymergels, mit dem die Chromatographiesäule gefüllt ist, zurückzuführen ist. Kleinere Moleküle verweilen aufgrund der höheren Anzahl an zugänglichen Poren länger in der Säule und werden demnach später eluiert. Die quantitative Auswertung der getrennten Dextrane erfolgt über ein Differentialrefraktometer. Die Auswertung wird von einem Rechner durchgeführt. Hierbei werden die Werte des Elugramms der Permeate durch die des Elugramms des Retentats dividiert. Man erhält so direkt die Siebkoeffizientenkurve und die Rückhaltekurve der Membran für den Molmassenbereich der eingesetzten Dextran-Stammlösung.

Da die GPC keine Absolutmethode zur Bestimmung von Molmassen darstellt, muß eine Eichung mit Standardsubstanzen erfolgen. Hierzu wurden die einzelnen Dextrane als 0,1%-ige (g/g) Lösung vermessen. Gefiltertes und entgastes RO-Wasser diente als Eluatiionsmittel, der Volumenfluß wurde auf  $1 \text{ mL min}^{-1}$  eingestellt.

Die Zusammensetzung der Dextran-Lösung für die UF-Experimente ist Tab. 4-2 zu entnehmen.

Tab. 4-2. Zusammensetzung der Dextran-Lösung.

| Dextrane   | mittlere Molmasse<br>[g mol <sup>-1</sup> ] | Massenanteil<br>[g/g] | Masse<br>[g] |
|------------|---|-----------------------|--------------|
| Saccharose | 342   | 0,12                  | 6            |
| T 4        | 4000  | 0,12                  | 6            |
| T 8        | 8000  | 0,12                  | 6            |
| T 10       | 10000                                       | 0,12                  | 6            |
| T 40       | 40000                                       | 0,12                  | 6            |
| T 70       | 70000                                       | 0,12                  | 6            |
| T 100      | 100000                                      | 0,14                  | 7            |
| T 200      | 200000                                      | 0,14                  | 7            |
| Wasser     |   | 99                    | 4950         |

## 4.5 Elektrokinetische Charakterisierung

Die Strömungspotentialmessungen erfolgten nach den zwei bekannten Prinzipien, der Durchströmung der Membran und der Überströmung der Membranoberfläche. Hauptaugenmerk lag auf den Überströmmessungen des elektrokinetischen Potentials, mit denen man einen Aufschluß über die tatsächlichen Oberflächenladungen erhält.

### 4.5.1 Überströmmessungen

Die Überströmmessungen des Strömungspotentials wurden in einer, in Anlehnung an eine Entwicklung von *Andrade* /46/ gebauten Meßzelle durchgeführt.

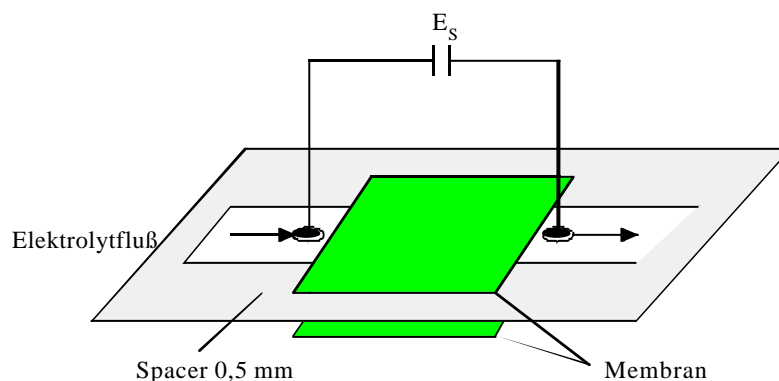


Abb. 4-6. Schematische Darstellung der Arbeitsweise einer Überströmmeszelle.

Wie aus Abb. 4-6 zu entnehmen ist, werden bei diesem Meßaufbau zwei Membranen mit ihren trennaktiven Oberflächen auf die beiden Seiten eines Teflon-Spacers mit einem rechteckigen Ausschnitt, der als Strömungskanal dienen soll, gelegt. Dieser Strömungskanal zwischen den beiden Membranen stellt eine Makropore dar, in der es aufgrund einer Druckdifferenz zwischen den beiden Enden zur Ausbildung eines Strömungspotentials kommt. Dieses wird an den beiden vor und nach dem Strömungskanal angebrachten Ag/AgCl-Elektroden abgegriffen und über ein hochohmiges Voltmeter gemessen. Die Meßzelle wurde auf ihre hydrodynamischen Voraussetzungen für die Strömungspotentialmessung untersucht. Die Strömung im Strömungskanal zwischen den beiden Membranen kann bei einem Volumenfluß von  $80 \text{ mL min}^{-1}$  eindeutig als laminar angesehen werden, die REYNOLDS-Zahl  $Re$  beträgt 158 79%. Bei einer Anlaufstrecke von 15 mm kann außerdem davon ausgegangen werden, daß der Strömung innerhalb des Meßbereichs ein parabolisches Profil zugesprochen werden kann. Es kommt laut Computersimulation weder zu Verwirbelungen noch zu Rückströmungen.

#### 4.5.1.1 Meßapparatur zur Messung des Strömungspotentials bei Überströmung

Die Meßapparatur besteht, wie in Abb. 4-7 schematisch dargestellt, aus einem thermostatierten Vorratsbehälter, einer annähernd pulsationsfreien Kreislumppe und der Überströmmeßzelle. Zur Überprüfung der Parameter Druck, Temperatur, pH-Wert und Leitfähigkeit enthält die Strömungspotentialanlage die entsprechenden Meßeinrichtungen.

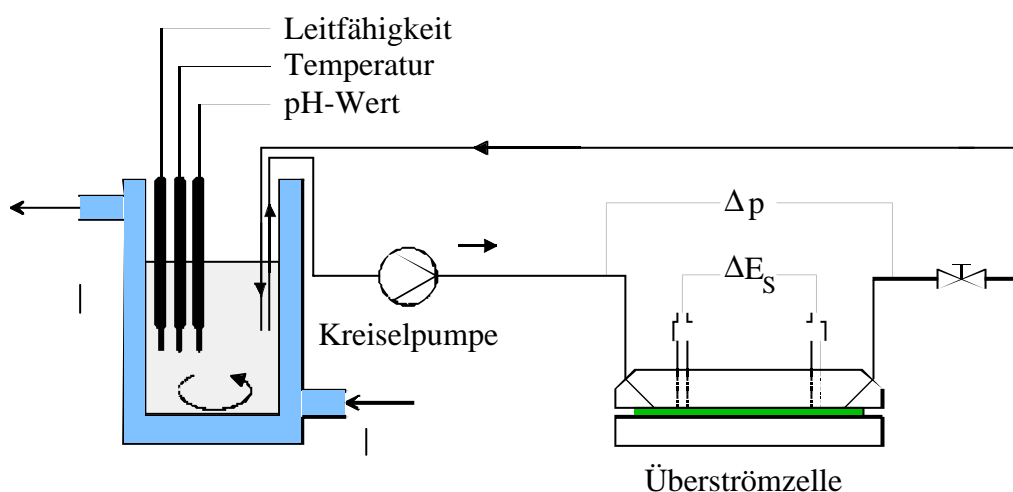


Abb. 4-7. Schematische Darstellung einer Strömungspotential-Meßapparatur mit Überströmmeßzelle.

Durch Variation der Förderleistung der Kreislpumpe kann der Druck an der Eingangsseite der Meßzelle gesteuert werden. Die für das Strömungspotential notwendige Druckdifferenz besteht demnach zwischen Zellenein- und -ausgang.

#### 4.5.1.2 Durchführung der Überströmmessung

Zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften werden die Strömungspotentialmessungen in Abhängigkeit vom pH-Wert durchgeführt. Vor den Messungen wurden zwei Membranstücke von ca. 65 · 30 mm ober- und unterhalb eines PTFE-Abstandhalters mit den trennaktiven Seiten zueinander in die Meßzelle eingebaut. Ein Kontakt zwischen Ag/AgCl-Elektroden und Membranen muß dabei auf jeden Fall vermieden werden, damit es nicht zu einem Kurzschluß über die Membran kommt. Weiterhin entscheidend für die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist eine vollständige Entfernung von Luftblasen innerhalb der Meßzelle nach der Spülung und Befüllung der Apparatur mit einer 0,001 M KCl-Lösung. Anschließend folgt eine Thermostatisierung auf 25 °C und die Einstellung des pH-Wertes mit 1 M KOH auf pH 10. Nach einer Wartezeit von ca. 20 min wird das Strömungspotential bei 10 verschiedenen Druckdifferenzen zwischen 10 und 30 kPa gemessen. Anschließend wird durch Zugabe von 1 M HCl der pH-Wert in pH-Schritten von 1 bis auf pH 3 variiert und für jeden pH-Wert das Strömungspotential, wie oben beschrieben, nach einer Wartezeit von 20 min gemessen. Nach jeder Messung wird mit Hilfe eines Konduktometers die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolyt-Lösung und die Leitfähigkeit zwischen den Elektroden bestimmt. Letztere entspricht dem Kehrwert des Widerstands  $R$  der Meßzelle. Im Anschluß an die gesamte Meßreihe werden die für die Korrektur nach FAIBROTHER-MASTIN benötigten Werte bestimmt. Hierzu füllt man die Apparatur mit einer 0,1 M KCl-Lösung, entfernt wiederum alle Luftblasen aus der Meßzelle und bestimmt mit Hilfe eines Konduktometers die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolyt-Lösung und die Leitfähigkeit zwischen den Elektroden.

Wichtig für die Strömungspotentialmessung ist eine exakte Einstellung der pH-Werte, da Korrekturen, durch Zugabe von 1 M KOH, zu einer Veränderung der  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionenkonzentration führt, die wiederum Einfluß auf die Leitfähigkeit der Meßlösung und auf den Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht nehmen /80/. Messungen außerhalb des pH-Wert-Bereiches von pH 3 bis 10 verändern einerseits die Elektrolytkonzentration zu stark und andererseits können die Ag/AgCl-Elektroden im basischen Bereich Schaden nehmen.

### 4.5.2 Durchströmmessungen

In Abb. 4-8 ist der schematische Aufbau einer Meßzelle für die Bestimmung des Strömungspotentials dargestellt. Sie besteht aus einem PVC-Deckel und -Boden, zwischen denen zwei Plexiglas-Zylinder eingepaßt sind, die durch die eingebaute Membran zwei voneinander getrennte Kompartimente bilden.

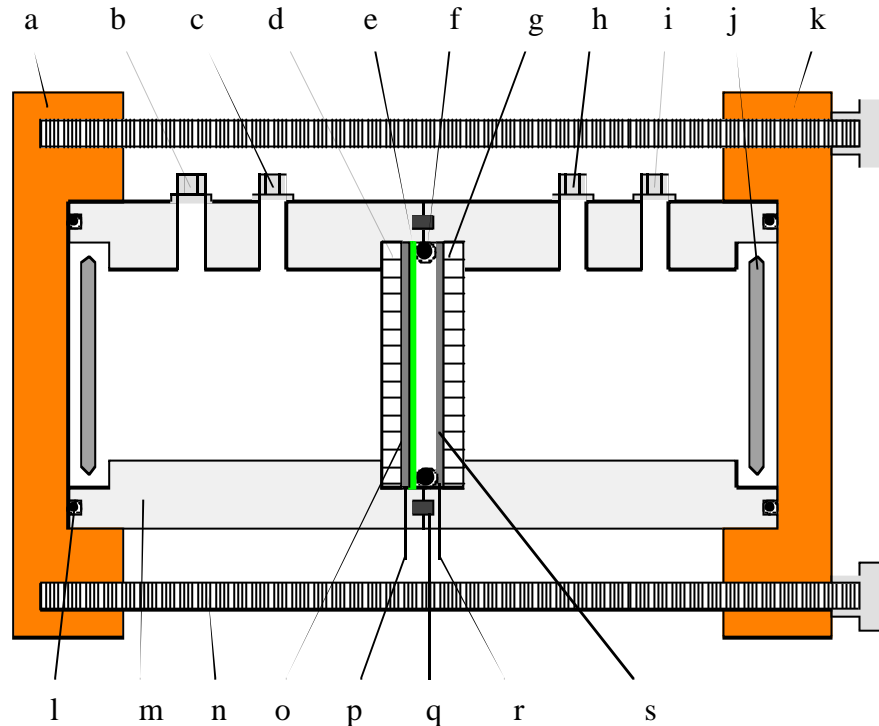


Abb. 4-8. Schematischer Aufbau einer Strömungspotential-Durchströmmeszelle.  
 (a) Boden, (b) Permeat-Ablauf, (c), (h) Zulauf, (d), (g) Plexiglas-Gitter, (e) Membran (trennaktive Schicht Richtung Retentat-Kompartiment), (f), (l) Viton-O-Dichtring, (i) Retentat-Ablauf, (j) Magnetrührstab, (k) Deckel, (m) Plexiglas-Zylinder, (n) Verschraubung, (o), (s) Ag/AgCl-Elektrode, (p), (r) Elektrodenanschluß, (q) Zentrierstift.

Beide Kompartimente sind mit einem Zu- und Ablauf sowie mit einem Magnetrührstab als Rührvorrichtung versehen. Als Unterlage für die perforierten Ag/AgCl-Elektroden dienen zwei Plexiglas-Gitter. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich die Membran, die zur Erhöhung der mechanischen Stabilität von einem Filterpapier gestützt wird, das auf der permeatseitigen Elektrode aufliegt. Die trennaktive Schicht zeigt dabei in Richtung des Retentat-Kompartiments. Ein Viton-O-Dichtring dient als Isolator zwischen den beiden Elektroden und als Befestigung für die Membran, die nach Verschraubung der Meßzelle von dem Dichtring auf die permeatseitige Ag/AgCl-Elektrode gedrückt wird.



#### 4.5.2.1 Meßapparatur zur Messung des Strömungspotentials bei Durchströmung

Die Durchströmmessungen des Strömungspotentials erfolgten in der in Abb. 4-9 schematisch dargestellten Meßapparatur.

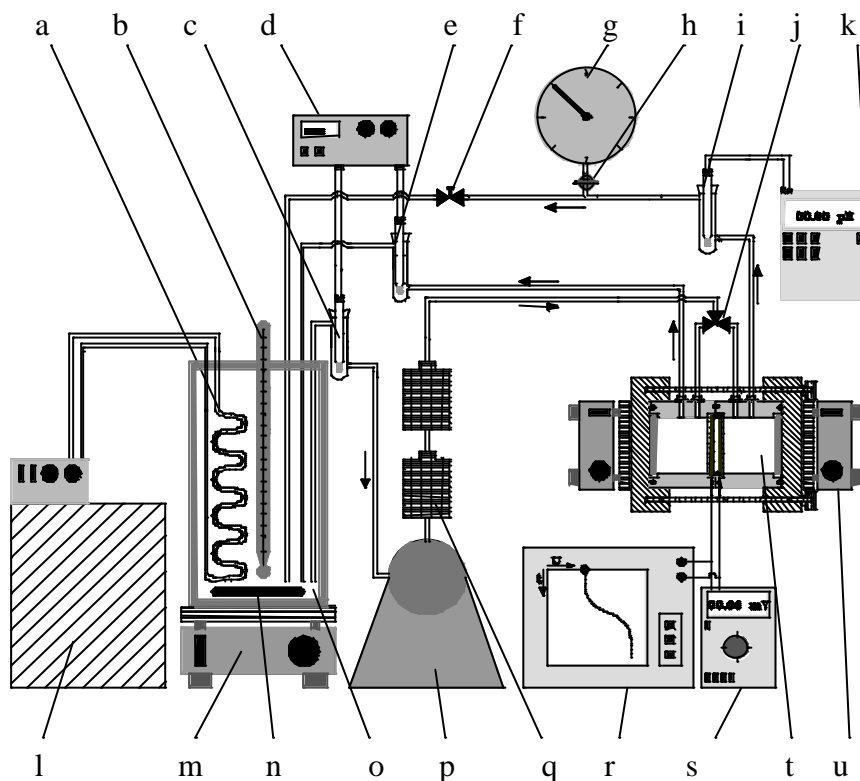


Abb. 4-9. Schematische Darstellung einer Strömungspotentialanlage für die Durchströmmessung.

(a) Kühler, (b) Thermometer, (c) Leitfähigkeits-Elektrode, (d) Konduktometer, (e) Leitfähigkeits-Elektrode, (f) Druckrückhalteventil, (g) Manometer, (h) Zwei-Wege-Hahn, (i) pH-Elektrode, (j) Drei-Wege-Hahn, (k) pH-Meter, (l) Thermostat, (m) Magnetrührer, (n) Magnetrührstab, (o) Vorratsbehälter, (p) Kolbenpumpe, (q) Pulsationsdämpfer, (r) x,y-Schreiber, (s) Voltmeter, (t) SP-Meßzelle (Abb. 4-8), (u) Magnetrührer.

Eine Membrankolbenpumpe fördert die Meßlösung, die im Vorratsbehälter temperiert und mittels eines Magnetrührers durchmischt wird, in die Meßzelle, in der die zu untersuchende Membran eingespannt ist. Von der Meßzelle aus erfolgt die Rückführung der Elektrolyt-Lösung über die Permeat- und Retentat-Leitung ins Vorratsgefäß. Ein Drei-Wege-Hahn im Zulauf der Meßzelle ermöglicht die druckfreie Spülung der Meßzelle und die für die Messung benötigte Einstellung eines Druckes im Retentat-Kompartiment. Über ein Druckrückhalteventil in der Retentat-Leitung kann der Druck geregelt und über ein Manometer abgelesen werden. Druckstöße der Pumpe können durch den Einbau zweier Pulsationsdämpfer verringert werden. Zusätzlich werden zur Überprüfung der Parameter

pH-Wert, Temperatur und spezifische Leitfähigkeit der Elektrolyt-Lösung die entsprechenden Meßvorrichtungen in die Strömungspotentialapparatur eingebaut. Mittels eines hochohmigen Voltmeters kann das zwischen den beiden Ag/AgCl-Elektroden anliegende Strömungspotential mit einer Genauigkeit von 0,1 mV bestimmt werden.

#### 4.5.2.2 *Durchführung der Durchströmmessung*

Membranstücke mit einem Durchmesser von 45 mm wurden mittels eines Locheisens ausgestanzt und ohne vorherige Kompaktierung in die Meßzelle eingebaut. Die Membran liegt dabei auf der permeatseitigen Ag/AgCl-Elektrode mit der trennaktiven Schicht in Richtung Retentat-Kompartiment. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der Membran wurde diese durch ein Filterpapier gestützt. Der Vorratsbehälter wurde mit 5 L 0,001 M KCl-Lösung befüllt und auf 25 °C temperiert. Die Spülung der Meßzelle erfolgt mit 2 L dieser Lösung, wobei die Lösung verworfen wurde. Im Anschluß daran erfolgten druck- und pH-Wert-abhängige Messungen des Strömungspotentials.

Für die druckabhängigen Messungen wurde über den Drei-Wege-Hahn und das Druckrückhalteventil der gewünschte Arbeitsdruck im Retentat-Kompartiment eingestellt. Nach Abschalten der beiden Rührer der Meßzelle wurden der pH-Wert, der eingestellte Arbeitsdruck, die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolyt-Lösung und das Potential zwischen den beiden Ag/AgCl-Elektroden gemessen. Die einzelnen Messungen erfolgten bei Drücken von 3 bis 0,5 bar in Schritten von 0,5 bar. Daran schloß sich die Messung des Ruhepotentials an, für die das Druckrückhalteventil vollständig geöffnet und die Pumpe abgestellt wurde. Nach Einstellung des Gleichgewichtes bei 0 bar wird das Ruhepotential gemessen. Aus der Differenz zwischen den Potentialen der einzelnen Druckmessungen und dem Ruhepotential ergibt sich das Strömungspotential  $E_S$ .

Für die pH-Wert-abhängigen Messungen wurde das Strömungspotential in analoger Weise zur druckabhängigen Messung, allerdings nur für einen Druck von 3 bar bestimmt. Der pH-Wert wurde dabei für jede Messung in pH-Schritten von ca. 1 im pH-Bereich von pH 9,5 bis 3,5 variiert. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte durch Zudosierung von 0,1 M HCl bzw. 0,1 M KOH. Unterhalb von pH 3 führt die starke Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit aufgrund der erhöhten  $H^+$ -Ionenkonzentration zu negativen Auswirkungen auf die Meßgenauigkeit, oberhalb von pH 10 ist eine Zerstörung der Ag/AgCl-Elektroden festzustellen, so daß deren Neubeschichtung erforderlich wird.

## 4.6 Benetzungsverhalten der Membranen

Zur Oberflächencharakterisierung von UF-Membranen wurden statische und dynamische Messungen der Kontaktwinkel durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde auf das Benetzungsverhalten der Membranoberflächen gegenüber Wasser gelegt. Hierzu wurden Kontaktwinkelmessungen nach den Methoden *captive-bubble* an unter Wasser gelagerten Membranen und *sessile-drop* an feuchten und getrockneten Membranen durchgeführt.

### 4.6.1 Meßapparatur

Als Meßapparatur diente ein videogestütztes Kontaktwinkelmeßgerät mit Tropfenkontur-analyse, dessen schematischer Aufbau Abb. 4-10 entnommen werden kann.

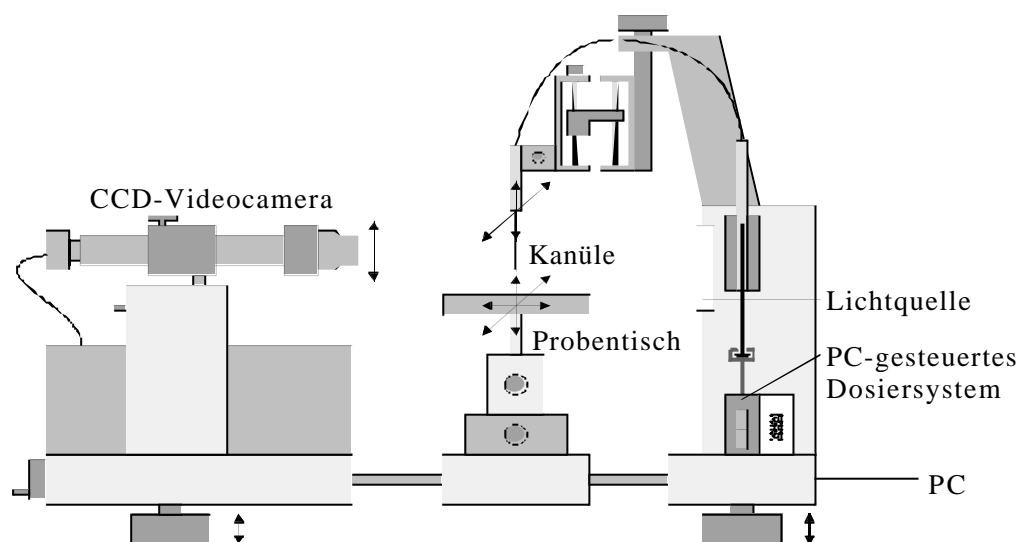


Abb. 4-10. Schematische Darstellung eines videogestützten Kontaktwinkelmeßgerätes.

Es besteht aus einer Videoeinheit, einem in x,y,z-Richtung verschiebbaren Probestisch, einer Lichtquelle, einem Dosiersystem und einem Computer zur Steuerung der Dosierung sowie zur Bildbearbeitung und Berechnung von Oberflächendaten. Die Auswertung der über eine Frame-Grabber-Karte digitalisierten Videobilder erfolgt über Tropfenkontur-analyse. Aus der Tropfenkontur werden über verschiedene mathematische Anpassungen, wie Ellipsen-, Kreis- sowie LAPLACE-Anpassung, die Kontaktwinkel berechnet. Außerdem wurden die Kontaktwinkel durch die klassische Tangentenmethode bestimmt.

Für die Messungen nach der *Captive-bubble*-Methode wurde eine Meßzelle entwickelt, mit der Kontaktwinkel an Membranen mit einer Fläche von ca.  $65 \cdot 30$  mm unter Wasser bestimmt werden können. Dadurch ist es möglich, Membranen vor oder nach Überström-messungen des Strömungspotentials mittels Kontaktwinkelmessungen zu charakterisieren.

## 4.6.2 Messung der Kontaktwinkel

### 4.6.2.1 Eingeschlossene-Blase- bzw. Captive-bubble-Methode

Gemessen wurden die Kontaktwinkel Wasser/Luft/Membran, Wasser/Oktan/Membran und Wasser/Hexan/Membran an modifizierten und unmodifizierten Polyamidmembranen. Das Wasser wurde in einer Reversosmoseanlage (Millipore Elix<sup>TM</sup>) aufbereitet und hatte bei den einzelnen Messungen eine Oberflächenspannung von  $72,75 \pm 0,3 \text{ mN m}^{-1}$ .

Bei den statischen Messungen wurden über die computergesteuerte Dosiereinrichtung Luft-, bzw. Oktan- oder Hexanblasen mit einer Basislinienlänge von  $5 \pm 0,5 \text{ mm}$  unter den in Wasser gelagerten Membranen erzeugt. Dadurch ergeben sich Tropfenflächen zwischen  $15$  und  $23 \mu\text{m}^2$  und Tropfenvolumen zwischen  $9,5$  und  $15 \mu\text{L}$ .

Aus Vorversuchen wurde ermittelt, daß die Kontaktwinkel, die Luft-, Oktan- bzw. Hexanblasen an Membranoberflächen unter Wasser bilden, ein dynamisches Verhalten aufweisen, sich also mit der Zeit verändern und gegen einen stationären Wert, den statischen Kontaktwinkel, streben. Aus Tab. 4-3 kann man den Zeitpunkt entnehmen, ab dem man den Kontaktwinkel als statisch bezeichnen kann.

Tab. 4-3. Zeit bis zum Erreichen des statischen Kontaktwinkels in Sekunden.

| Meßsystem    | Membran |      |       |      |      |
|--------------|---------|------|-------|------|------|
|              | PA      | PA-E | PA-OH | PA-I | PA-N |
| Luft/Wasser  | 18      | 15   | 10    | 25   | 24   |
| Oktan/Wasser | 56      | 45   | 39    | 75   | 69   |
| Hexan/Wasser | 52      | 50   | 35    | 62   | 51   |

Aus diesem Grund erfolgten die Kontaktwinkelmessungen Luft/Wasser/Membran jeweils nach ca. 30 Sekunden und bei den beiden anderen Systemen nach 90 Sekunden. Die Kontaktwinkel Luft/Wasser/Membran wurden jeweils an 10 Blasen bestimmt und die Kontaktwinkelwerte gemittelt.

### 4.6.2.2 Aufliegender-Tropfen- bzw. Sessile-drop-Methode

Mittels *Sessile-drop*-Methode wurden einige dynamische Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Als Meßsystem wurden hier nur Luft/Wasser/Membran-Systeme untersucht, weil die üblichen Testflüssigkeiten relativ schnell bei Raumtemperatur verdampfen. Bei den *Sessile-drop*-Messungen wurden vor allem die Ermittlung der Fortschreit- und Rückzugs-

winkel in den Vordergrund gestellt. Zur Bestimmung der Fortschrittswinkel wurde zu einem auf der Membranoberfläche liegenden Wassertropfen unter Verbleib der Spritzenkanüle im Tropfen Wasser kontinuierlich zudosiert und die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Tropfengröße mit bis zu 25 Messungen pro Sekunde für eine Dosierzeit von ca. 8 Sekunden ermittelt. Zur Bestimmung der Rückschreitwinkel wurde analog vorgegangen, mit dem Unterschied, daß das Tropfenvolumen kontinuierlich verringert wurde.

Des weiteren wurden Meßreihen zur Untersuchung von Trocknungsprozessen von PA-Membranen durchgeführt. Hierzu wurden die Membranen jeweils mit einem Tuch trockengeputzt und an der Luft bei 20 °C für eine definierte Zeit getrocknet. Anschließend wurden die Kontaktwinkel Luft/Wasser/Membran direkt nach Aufbringen des Wassertropfens und anschließend alle 30 Sekunden bis zum Verschwinden des Tropfens bestimmt.

#### 4.6.2.3 Bestimmung der Oberflächenenergie von modifizierten und unmodifizierten Polyamidmembranen

Die Bestimmung der Oberflächenenergien der Membranen erfolgte nach den Berechnungsmethoden nach WU, FOWKES, OWENS-WENDT-KAELBE und der *Equation of State* aus den nach der *Captive-bubble*-Methode bestimmten Kontaktwinkelwerten für die Systeme Luft/Wasser/Membran, Oktan/Wasser/Membran und Hexan/Wasser/Membran. Die Oberflächenspannungen der einzelnen Flüssigkeiten wurden über die Methode des hängenden Tropfens (*pendant-drop*) bestimmt. Vergleichswerte aus der Literatur sind in Tab. 4-4 aufgelistet.

Tab. 4-4. Physikalische Größen der genutzten Flüssigkeiten.

| Flüssigkeit | Oberflächenspannung [ $\text{mN m}^{-1}$ ] | Dichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ] |
|-------------|--|-------------------------------|
| Wasser      | 72,80 /81/                                 | 0,998                         |
| Oktan       | 21,62 /82/                                 | 0,702                         |
| Hexan       | 18,43 /82/                                 | 0,659                         |

Bei der Berechnung der freien Oberflächenenergien nach den verschiedenen Methoden gehen zum Teil auch die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten ein. In der Literatur werden für den dispersen Anteil der Oberflächen-

spannung von Wasser unterschiedliche Werte zwischen 18,7 und 29,10 mN m<sup>-1</sup> angegeben  
/81, 83, 84, 85/.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Membranherstellung

Bei der Membranherstellung nach dem Phaseninversionsprozeß wurde eine Optimierung der Flußleistung in den Vordergrund gestellt. Hierzu wurden die Herstellungsparameter Polymerkonzentration der Polymerlösung, Rakelhöhe, Verweilzeit an der Luft und Fällbadtemperatur, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, variiert. Die höchsten Flußleistungen unter Erhalt der mechanischen Stabilität der Membran konnten bei Einhaltung der in Tab. 5-1 beschriebenen Herstellungsbedingungen erhalten werden.

Tab. 5-1. Herstellungsbedingungen für PA-10-20-200-Membranen.

|                              |                       |
|------------------------------|-----------------------|
| Polymerkonzentration         | 15%                   |
| Rakelhöhe                    | 200 $\mu\text{m}$     |
| Verweilzeit an der Luft      | 10 s                  |
| Fällbadtemperatur            | 293 K                 |
| <hr/>                        |                       |
| Relative Luftfeuchtigkeit    | 50 – 60%              |
| Mittlere Ziehgeschwindigkeit | 10 $\text{cm s}^{-1}$ |

Dadurch war, wie noch später gezeigt wird, eine Steigerung der Wasser- und Produktflüsse gegenüber PA-Membranen, die in der Vergangenheit im Arbeitskreis STAUDE /15, 74/ hergestellt wurden, um ca. 100% möglich. Die höheren Flüsse lassen sich vor allem auf die Fällbadtemperatur und die kurze Verweilzeit der auf einen Spiegel ausgezogenen Polymerlösung an der Luft zurückführen. In diesem Zeitraum bildet sich die Protomembran aufgrund von Wasseraufnahme aus der Umgebung und geringfügiger Verdunstung des Lösungsmittels (NMP). Die Verweilzeit hat somit einen besonderen Einfluß auf die Dicke der trennaktiven Schicht und die mittleren Porendurchmesser. Mit steigender Verweilzeit nehmen die mittleren Porendurchmesser ab und die Dicke der trennaktiven Schicht zu. Noch kürzere Verweilzeiten führen allerdings zu schwammartigen Membranstrukturen mit uneinheitlichen Porengrößen. Eine Erhöhung der Fällbadtemperatur führt zu einem schnelleren Lösungsmittelaustausch. Größere mittlere Porenradien sind die Folge. Über die Rakelhöhe kann die Membrandicke beeinflusst werden. Geringe Membrandicken bei ansonsten gleichen Herstellungsbedingungen bieten einen geringeren Transportwiderstand und führen zu höheren Flüssen.

## 5.2 Membranmodifizierung

Die Membranmodifizierung erfolgte, wie im experimentellen Teil erwähnt, durch heterogene Reaktionsführung an den zuvor nach den optimierten Herstellungsparametern hergestellten Polyamidmembranen. Durch redoxinitiierte radikalische Pfropfcopolymerisation von Glycidylmethacrylat auf eine vorher N-chlorierte PA-Membran konnten Seitenketten unter Ausbildung kammähnlicher Strukturen aufgepfropft werden. Über die Epoxy-Gruppen des aufgepfropften GylMA wurde die Möglichkeit zu einer gezielten Derivatisierung geschaffen. Diese radikalische Pfropfcopolymerisation konnte leider nicht insoweit optimiert werden, daß eine exakte Voraussage und eine zeitliche Steuerung der Pfropfungsgrade möglich war.

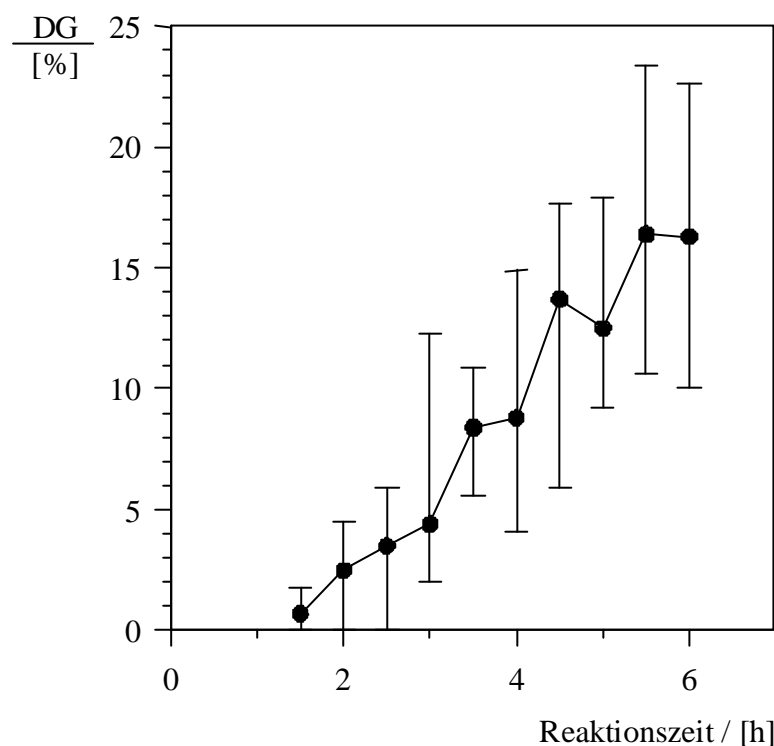


Abb. 5-1. Pfropfungsgrade in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

Man erhält, wie Abb. 5-1 zu entnehmen ist, keine exakte lineare Abhängigkeit von der Reaktionszeit, obwohl höhere Pfropfungsgrade bei zunehmender Reaktionszeit erhalten werden. Reaktionszeiten von mehr als 10 Stunden führten zu Pfropfungsgraden von einigen hundert Prozent, die allerdings die UF-Eigenschaften der Membranen nachteilig beeinflussten. Eine besonders breite Verteilung der Pfropfungsgrade wurde bei einer Reaktionszeit von 3 Stunden gefunden. Mit dieser Reaktionszeit war es möglich, Pfropfungsgrade von 2 bis 12% zu erhalten. Als Faktoren für die variierenden Pfropfungsgrade müssen vor allem unterschiedliche Chlorgehalte der Membranen und eventuelle Abweichungen in der



Initiatorkonzentration genannt werden. Der Einfluß der Initiatorkonzentration wurde durch Entgasung des Wassers und Entfernung des Inhibitors aus dem Monomer minimiert. Der Chlorgehalt der PA-Membran betrug nach einer Reaktionszeit von 90 Minuten ca.  $5 \pm 0,5\%$  (g/g), bestimmt durch iodometrische Titration /86/. Es ist anzunehmen, daß die Unterschiede im Chlorgehalt der Membranen an den Schwankungen der Reaktionstemperatur bei der Chlorierung ( $276 \pm 4$  K) und im nicht immer gleichen Chlorgehalt der technischen Natriumhypochlorit-Rohlösung (11 – 13% aktives Chlor) liegen. Die Varianzen in den Pfropfungsgraden wurden aus je 3 Versuchen bei den jeweiligen Reaktionszeiten bestimmt. Danach wurde die Reaktionszeit auf 3 Stunden festgelegt, da bei dieser Versuchsreihe Pfropfungsgrade zwischen 2 und 12% gefunden wurden. Bei Pfropfungsgraden dieser Größenordnung kann man davon ausgehen, daß es nur zu einer Oberflächenpfropfung kommt, höhere Pfropfungsgrade führen zu Matrixpfropfung, die mit einem Dickenwachstum der Membran verbunden ist, welche die Flußleistung der Membran verringert und die Stabilität negativ beeinflusst.

Eine Ermittlung des Pfropfungsgrades durch quantitative Auswertung der  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektren des Polyamids und des mit GylMA gepfropften Polyamids ist laut HOSCH /74/ nicht möglich, so daß diese, wie in Abschnitt 4.3.2.1 erwähnt, gravimetrisch an jeweils 6 Kreisflächen mit  $d = 2$  cm, vor und nach der Pfropfung mit GylMA, durchgeführt wurde. Bei einem durchschnittlichen Membrangewicht von 7,5 mg pro Membran und einer Genauigkeit der eingesetzten Analysenwaage von  $d = 0,1$  mg erhält man einen Fehler von 0,22% bei der Pfropfungsgradbestimmung.

Durch Reaktion mit verschiedenen nucleophilen Agentien konnte die Oberflächenladung durch Einbringung von Festionen in bestimmten Grenzen variiert werden. Durchgeführt wurden die Reaktionen der PA-E-Membranen mit TMA/HCl zu basischen Ionenaustauschermembranen, die Hydrolyse mit 2 molarer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung zu neutralen Membranen und die Reaktionen mit Taurin, Sarcosin, Dinatriumiminodiacetat zu sauren Ionenaustauschermembranen. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß man selbst bei vollständiger Umsetzung der Epoxy-Gruppen im gleichen Verhältnis OH-Gruppen in den Seitenketten erzeugt. Eine nicht quantitative Umsetzung der Epoxy-Gruppen erhöht den Anteil der Hydroxy-Gruppen aufgrund der jeweils nachfolgenden Hydrolyse von nicht umgesetzten Epoxy-Gruppen.

### 5.3 Ultrafiltrationseigenschaften

Zu den üblichen Charakterisierungsmethoden für Ultrafiltrationsmembranen zählt man die Bestimmung der Ultrafiltrationseigenschaften, zu denen die in den beiden vorangegangenen Kapiteln schon erwähnten Wasser- und Produktflüsse und die Angabe von molekularen Trenngrenzen zählen.

#### 5.3.1 Wasser- und Produktflüsse

##### 5.3.1.1 Wasserflüsse

Wie in Abschnitt 5.1 bereits gesagt wurde, erfolgte eine Optimierung der Herstellungsparmeter in bezug auf hohe Flußleistungen für die zu modifizierenden Polyamidmembranen. Wie in Abb. 5-2 zu erkennen ist, konnte eine Steigerung der Wasserflüsse von anfänglichen  $7.000 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , die auch in früheren Arbeiten erreicht wurden, auf  $14.000 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  bei einem Druck von 3 bar erzielt werden.

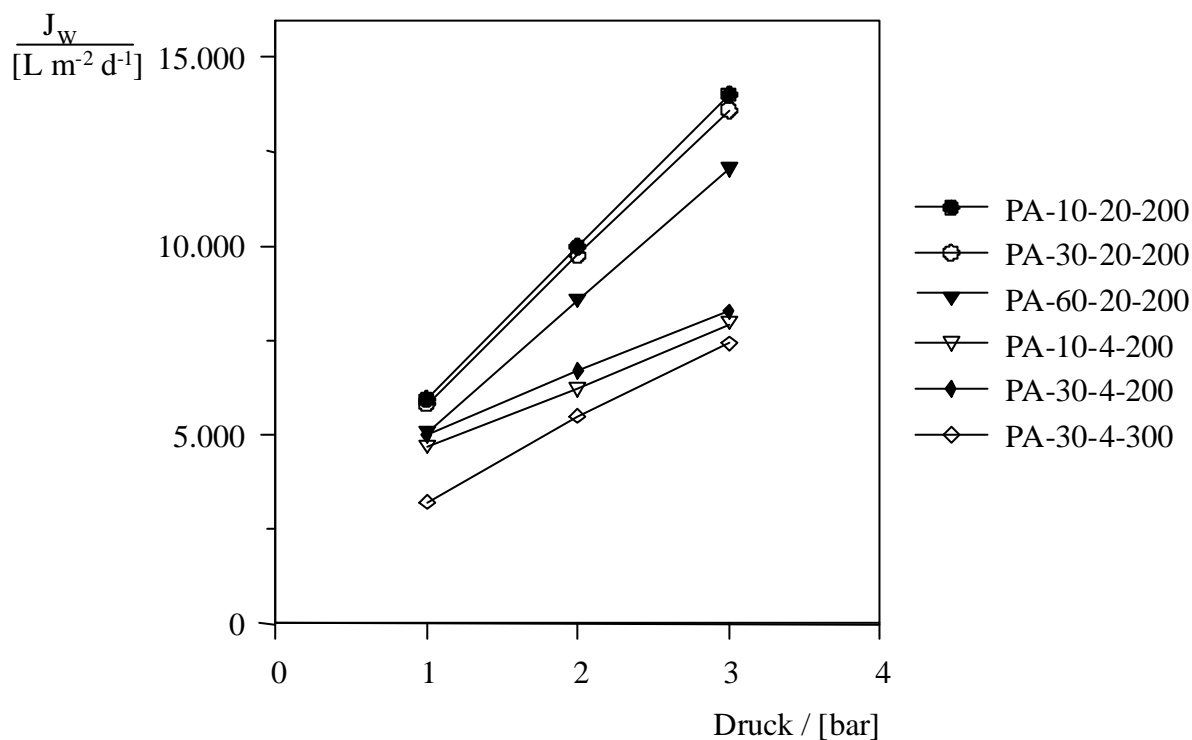


Abb. 5-2. Wasserflüsse von unmodifizierten PA-Membranen in Abhängigkeit vom Druck. Die erste Zahl gibt die Verweilzeit an der Luft (in s) wieder. Die zweite Zahl steht für die Fällbadtemperatur (in °C) und die dritte für die Raketelhöhe (in µm).

Die ermittelten Wasserflüsse stellen keine Absolutwerte dar, die für alle Membranen, die unter diesen Herstellungsbedingungen hergestellt wurden, gelten. Man erhält vielmehr schon bei Membranen aus einem einzigen Polymerfilm Unterschiede bis zu 20%.

Zur Modifizierung wurden nur Membranen herangezogen, die nach den optimierten Herstellungsbedingungen hergestellt wurden. Also Membranen, die mit einer Rakelhöhe von 200  $\mu\text{m}$  ausgezogen wurden und die nach einer Verweilzeit von 10 Sekunden an der Luft in einem Fällbad mit der Fällbadtemperatur von 293 K gefällt wurden.

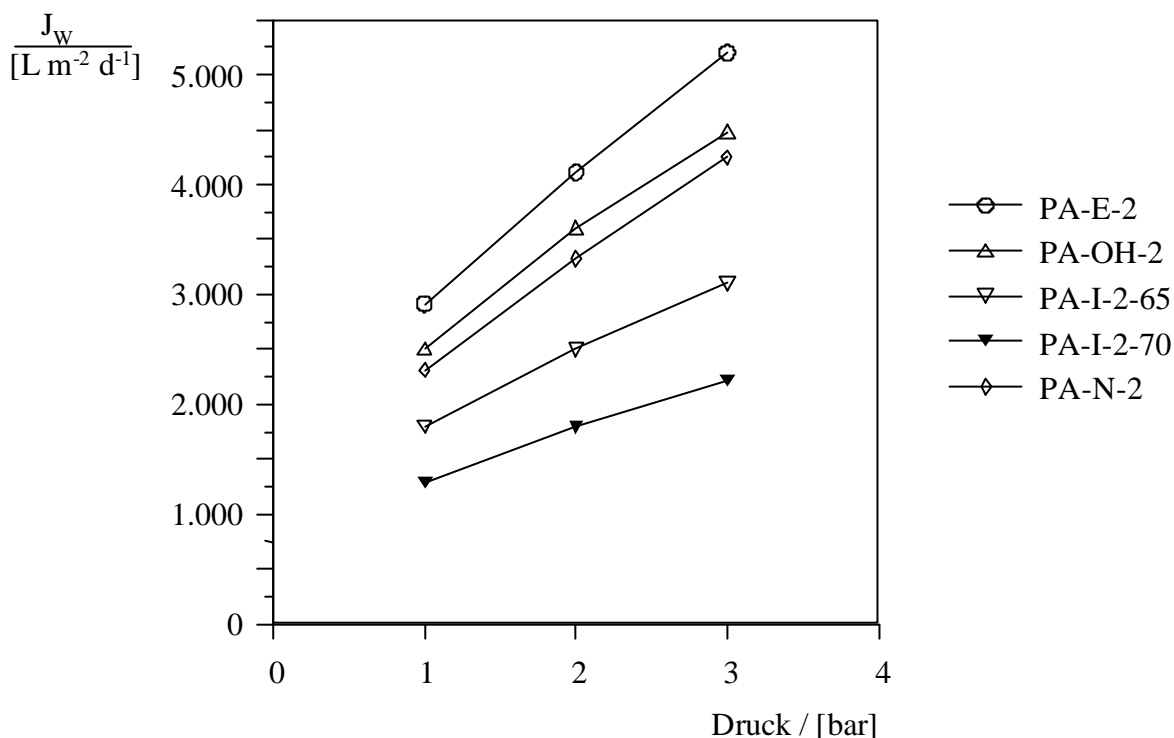


Abb. 5-3. Wasserflüsse von modifizierten Polyamidmembranen mit einem Pfropfungsgrad von 2% in Abhängigkeit vom Druck.

In Abb. 5-3 sieht man die Abnahme der Wasserflüsse durch die chemische Umsetzung der Polyamidmembran auf etwa ein Drittel des Wertes der unmodifizierten Membran. Bis auf die Membran PA-I-2-70, wobei die erste Zahl den Pfropfungsgrad und die zweite die Reaktionstemperatur bei der Umsetzung angibt, wurden alle in Abb. 5-3 aufgeführten Membranen aus einem Polymerfilm hergestellt und weisen demnach gleiche Pfropfungsgrade auf. Die Wasserflußabnahme ist auf die Oberflächenpfropfung zurückzuführen, die zu einer Abnahme der Porenradien führt. Der stärkere Flußabfall bei den PA-I-Membranen ist auf die Reaktionsbedingungen bei der Derivatisierung der Epoxy-Gruppen der aufgepfropften Seitenketten zurückzuführen. Eine Temperung der Membran in Wasser bei 70 °C für 30 min führt schon zu einer Abnahme von ca. 40%. Mildere Reaktionsbedingungen,

wie eine Reaktionstemperatur von 65 °C bei gleichzeitiger Verlängerung der Reaktionszeit von 48 auf 72 Stunden, führen zu einer geringeren Abnahme in den Wasserflüssen auf ca. 50% der entsprechenden PA-E-Membranen.

Betrachtet man in Tab. 5-2 die Wasserflüsse  $J_W$  für modifizierte PA-Membranen mit steigenden Pfropfungsgraden (DG), so erkennt man weiterhin eine Abnahme der Flüsse mit steigendem Pfropfungsgrad. Auch hier sieht man wieder die stärkere Flußabnahme bei den PA-I-Membranen, die im Gegensatz zu allen anderen Membranen nicht bei Raumtemperatur modifiziert wurden, sondern bei 65 °C.

Tab. 5-2. Wasserflüsse von modifizierten und unmodifizierten PA-Membranen mit unterschiedlichen Pfropfungsgraden.

| Membrantyp   | $J_W$ bei 1 bar [ $L\ m^{-2}\ d^{-1}$ ] | $J_W$ bei 2 bar [ $L\ m^{-2}\ d^{-1}$ ] | $J_W$ bei 3 bar [ $L\ m^{-2}\ d^{-1}$ ] |
|--------------|---|---|---|
| PA-10-20-200 | 5.900                                   | 10.000                                  | 14.000                                  |
| PA-E-2       | 2.900                                   | 4.100                                   | 5.200                                   |
| PA-E-7       | 2.300                                   | 3.300                                   | 4.100                                   |
| PA-E-15      | 1.500                                   | 2.100                                   | 2.700                                   |
| PA-OH-2      | 2.500                                   | 3.600                                   | 4.500                                   |
| PA-OH-7      | 1.800                                   | 2.600                                   | 3.300                                   |
| PA-OH-15     | 1.300                                   | 1.800                                   | 2.400                                   |
| PAN-2        | 2.300                                   | 3.300                                   | 4.300                                   |
| PA-N-7       | 1.700                                   | 2.400                                   | 3.100                                   |
| PA-N-15      | 1.200                                   | 1.700                                   | 2.200                                   |
| PA-I-2-65    | 1.800                                   | 2.500                                   | 3.100                                   |
| PA-I-7-65    | 1.400                                   | 1.900                                   | 2.400                                   |
| PA-I-15-65   | 800                                     | 1.100                                   | 1.300                                   |

Der Grund liegt in einer Abnahme der Porenradien der trennaktiven Schicht. Obwohl durch das Einbringen von Festladungen in das Polymergerüst die Hydrophilie gesteigert wird, nehmen die Wasserflüsse durch die Funktionalisierungen ab.

Bei Pfropfungsgraden  $DG > 10\%$  muß neben der schon angesprochenen Wasserflußreduktion infolge der Porenradienverkleinerung aufgrund von Oberflächenpfropfung eine gewisse Flußminderung durch Matrixpfropfung berücksichtigt werden. Diese führt zu einem weiteren Stofftransportwiderstand, der im Dickenwachstum der Membran begründet ist.

### 5.3.1.2 Produktflüsse

Die Angabe der Produktflüsse einer Membran stellen für den technischen Nutzen eine wesentlich aussagekräftigere Größe dar, als es die Wasserflüsse sind. Die Produktflüsse sind dabei trennaufgabenspezifisch abhängig von der Größe, Geometrie und Ladung der abzutrennenden Teilchen. Da in nachfolgenden Untersuchungen die Molmassenausschlußgrenzen der Membranen bestimmt werden sollten, wurde als Testsubstanz eine 1%-ige (g/g) wäßrige Dextran-Lösung mit einer breiten Molmassenverteilung eingesetzt. Wie man aus Abb. 5-4 entnehmen kann, kommt es gegenüber den Wasserflüssen zu einer starken Flußreduktion.

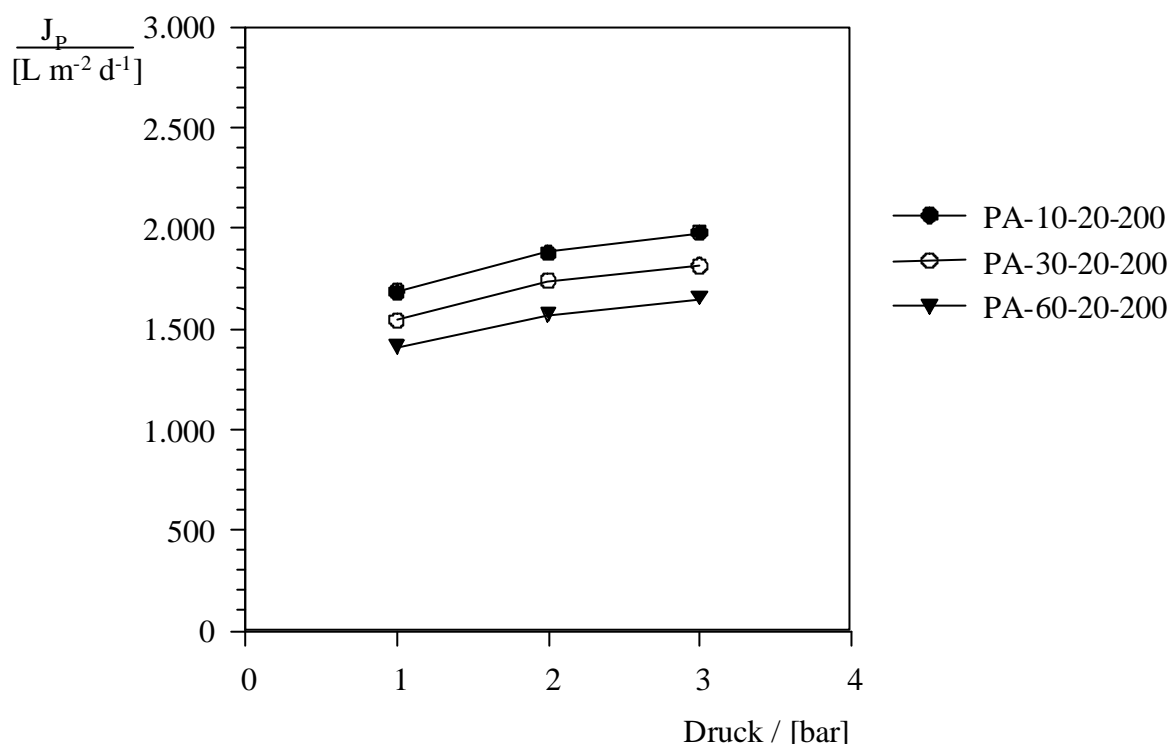


Abb. 5-4. Dextran-Flüsse für verschiedene PA-Membranen in Abhängigkeit vom Druck.

Wie bei den Wasserflüssen weisen auch hier Membranen des Typs PA-10-20-200 die höchsten Flüsse auf. Allerdings liegen die Produktflüsse für 3 bar nur bei 15% der Wasserflüsse. Konzentrationspolarisation und Porenverstopfung sind als wesentliche Faktoren für diesen Flußabfall zu nennen. Tiefenfiltration spielt bei asymmetrischen Porenmembranen eine untergeordnete Rolle, muß aber bei UF-Membranen mit großen Poren, also im Übergangsbereich zu MF-Membranen, Berücksichtigung finden. Andere Gründe, wie die Veränderung der Viskosität und des osmotischen Druckes der Lösung in dieser Grenzschicht, sind bei diesen gering konzentrierten Dextran-Lösungen eher zu vernachlässigen. Für Dextran-Lösungen im Molmassenbereich von 20.000 und 110.000 g mol<sup>-1</sup> und Konzentra-

tionen von 4 bis 7% liegen die osmotischen Drücke bei 0,07 bar /87/. Der Flußverlust ist eher durch die Ausbildung einer Gelschicht auf der Membranoberfläche aufgrund von Konzentrationspolarisation zurückzuführen. Diese auch als Sekundärmembran bezeichnete Schicht ergibt einen zusätzlichen Transportwiderstand durch die Membran und liefert einen Beitrag zur Separation. Wie bei der konventionellen Filtration basiert das Abtrennen von Partikeln, die kleiner als die Porendurchmesser sind, auf der Filterwirkung des Filterkuchens.

Das Abweichen von der Linearität zwischen Fluß und Druck erklärt sich durch Verdichtung der Deckschicht infolge einer Druckerhöhung. Diese tritt verstärkt bei nicht starren Makromolekülen auf, die in gewisser Weise kompressibel sind.

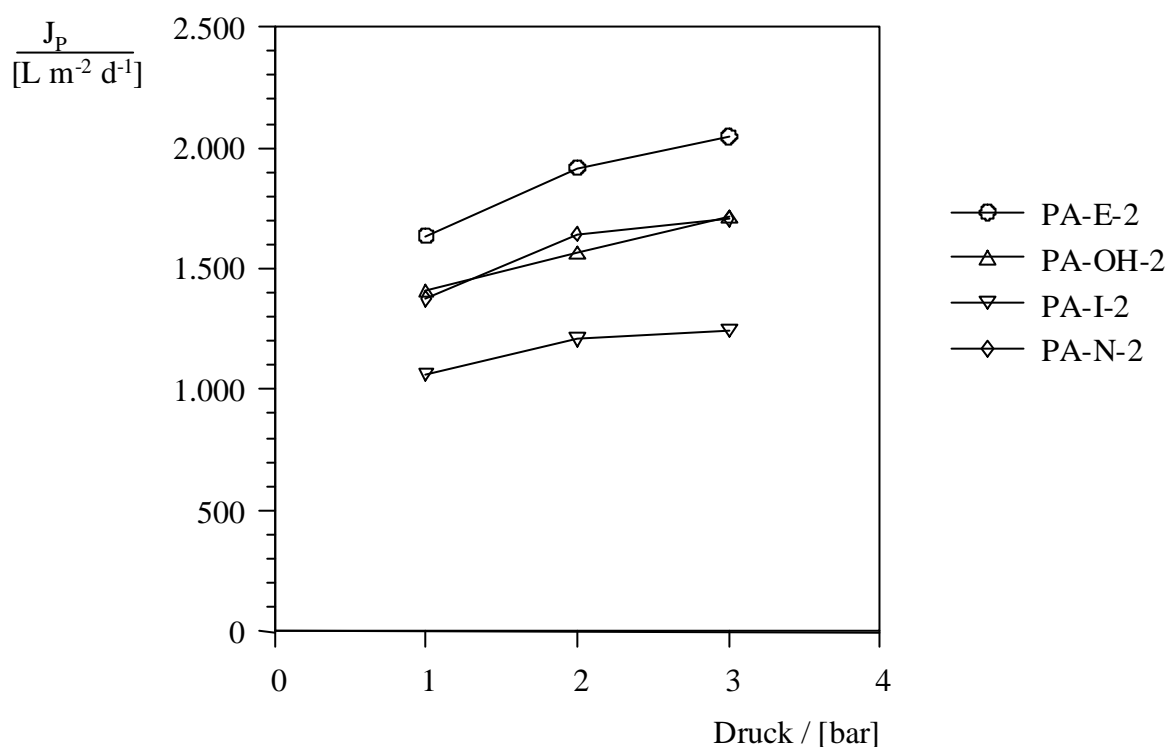


Abb. 5-5. Dextran-Flüsse von modifizierten PA-Membranen mit einem Pfropfungsgrad von 2% in Abhängigkeit vom Druck.

Abb. 5-5 kann man entnehmen, daß die Flußreduktion bei den modifizierten Membranen nicht so groß ist wie bei den unmodifizierten. Allerdings gibt es wie bei den unmodifizierten auch bei den modifizierten Membranen keinen linearen Zusammenhang zwischen dem Produktfluß und dem Druck. Auch in diesem Fall liegt die Diskrepanz an der Kompressibilität der sich aufgrund von Konzentrationspolarisation ausbildenden Sekundärmembran. Dieses Abweichen von der Linearität wird auch in Abb. 5-6 wiedergegeben. Dieses Diagramm zeigt die Wasser- und Dextran-Flüsse von basischen Ionenaustauscher-

membranen mit unterschiedlichen Pfropfungsgraden. Man erkennt außerdem, daß die Dextran-Flüsse bei etwa 40% der entsprechenden Wasserflüsse liegen. Als Ursache für diesen Flußverlust ist, wie bei den unmodifizierten Membranen, der Transportwiderstand aufgrund von Konzentrationspolarisation zu nennen.

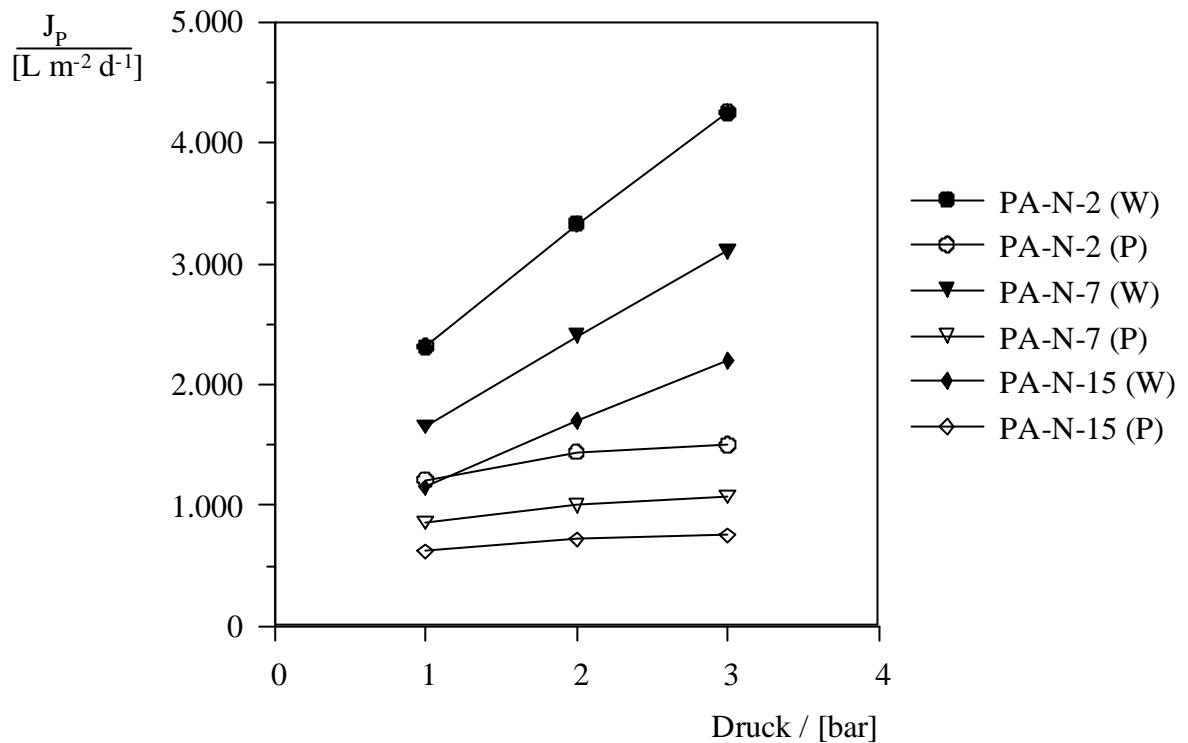


Abb. 5-6. Wasser- und Dextran-Flüsse in Abhängigkeit vom Druck für PA-N-Membranen mit unterschiedlichen Pfropfungsgraden.

Tab 5-3 ist, analog zu den Wasserflüssen, eine Abnahme der Produktflüsse mit steigenden Pfropfungsgraden der modifizierten Membranen zu entnehmen. Nur bei PA-E-Membranen mit kleinen Pfropfungsgraden erhält man ähnliche Dextran-Flüsse wie bei unmodifizierten Membranen. Die Flußabnahme infolge einer Zunahme der Pfropfungsgrade kann wieder mit der Porenradienabnahme durch Oberflächenpfropfung und den zusätzlichen Transportwiderstand durch die Matrixpfropfung, die mit einem Dickenwachstum verbunden ist, erklärt werden. Bei allen Membranen, bei denen die eingeführten Epoxy-Gruppen funktionalisiert wurden, ist eine weitere Flußreduktion festzustellen. Gründe dafür sind vermutlich Strukturveränderungen der Membran und insbesondere der trennaktiven Schicht infolge einer Verringerung des Wassergehalts der Membran durch die Derivatisierung. Die wesentlich größere Flußreduktion bei den PA-I-Membranen kann, wie schon bei den Wasserflüssen, mit der Temperung der Membran unter den Reaktionsbedingungen erklärt werden.

Tab. 5-3. Dextran-Flüsse von modifizierten und unmodifizierten PA-Membranen mit unterschiedlichen Pfpfungsgraden.

| Membrantyp   | $J_P$ bei 1 bar [ $L\ m^{-2}\ d^{-1}$ ] | $J_P$ bei 2 bar [ $L\ m^{-2}\ d^{-1}$ ] | $J_P$ bei 3 bar [ $L\ m^{-2}\ d^{-1}$ ] |
|--------------|---|---|---|
| PA-10-20-200 | 1.700                                   | 1.900                                   | 2.000                                   |
| PA-E-2       | 1.400                                   | 1.700                                   | 1.800                                   |
| PA-E-7       | 1.000                                   | 1.100                                   | 1.300                                   |
| PA-E-15      | 700                                     | 800                                     | 900                                     |
| PA-OH-2      | 1.200                                   | 1.400                                   | 1.500                                   |
| PA-OH-7      | 800                                     | 900                                     | 1.000                                   |
| PA-OH-15     | 600                                     | 700                                     | 800                                     |
| PA-N-2       | 1.200                                   | 1.400                                   | 1.500                                   |
| PA-N-7       | 900                                     | 1.000                                   | 1.100                                   |
| PA-N-15      | 600                                     | 700                                     | 800                                     |
| PA-I-2       | 900                                     | 1.100                                   | 1.100                                   |
| PA-I-7       | 600                                     | 700                                     | 8000                                    |
| PA-I-15      | 400                                     | 500                                     | 600                                     |

### 5.3.2 Molmassenausschlußgrenze (MWCO)

Die Bestimmung der Molmassenausschlußgrenze erfolgte durch Ermittlung der Siebkoeffizienten  $s$ . Als molekulare Trenngrenze wurde die Molmasse ausgewählt, bei der maximal 5% der entsprechenden Makromoleküle die Membran permeieren. Zur Überprüfung der molekularen Trenngrenzen sollen diese auch durch Anlegen von Wendetangenten an die Rückhaltekurven und Extrapolation auf einen Rückhalt von 100% bestimmt werden. Auf eine Bestimmung der Porenradienverteilung wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da nach LEYPOLDT keine exakte mathematische Bestimmung aus Siebkoeffizientenkurven möglich ist /88/.

In Abb. 5-7 sind Siebkoeffizienten für unmodifizierte PA-Membranen des Typs PA-10-20-200 gegen den Logarithmus der Molmasse der eingesetzten Dextrane für verschiedene Drücke aufgetragen. Mit der oben gemachten Annahme erhält man für die molekulare Trenngrenze, für Membranen mit Wasserflüssen von  $14.000\ L\ m^{-2}\ d^{-1}$  bei 3 bar, Molmassen von ca.  $400.000\ g\ mol^{-1}$  bei einem Arbeitsdruck von 3 bar.



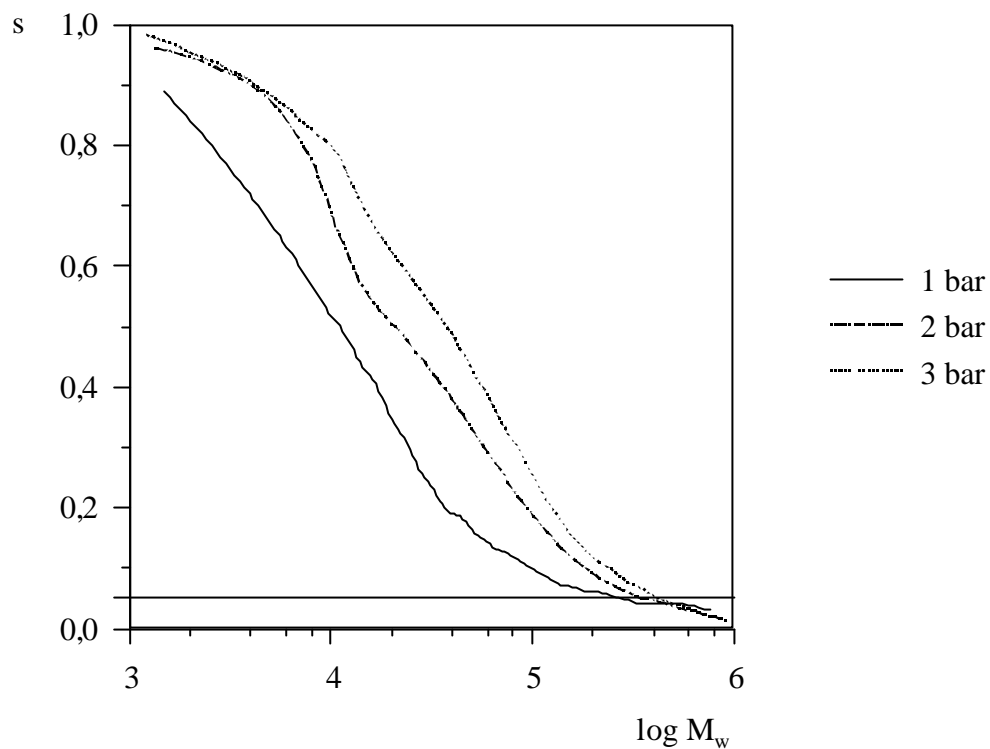


Abb. 5-7. Siebkoeffizientenkurven für PA 6-3-T-Membranen mit einem Wasserfluß von  $14.000 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  für verschiedene Drücke.

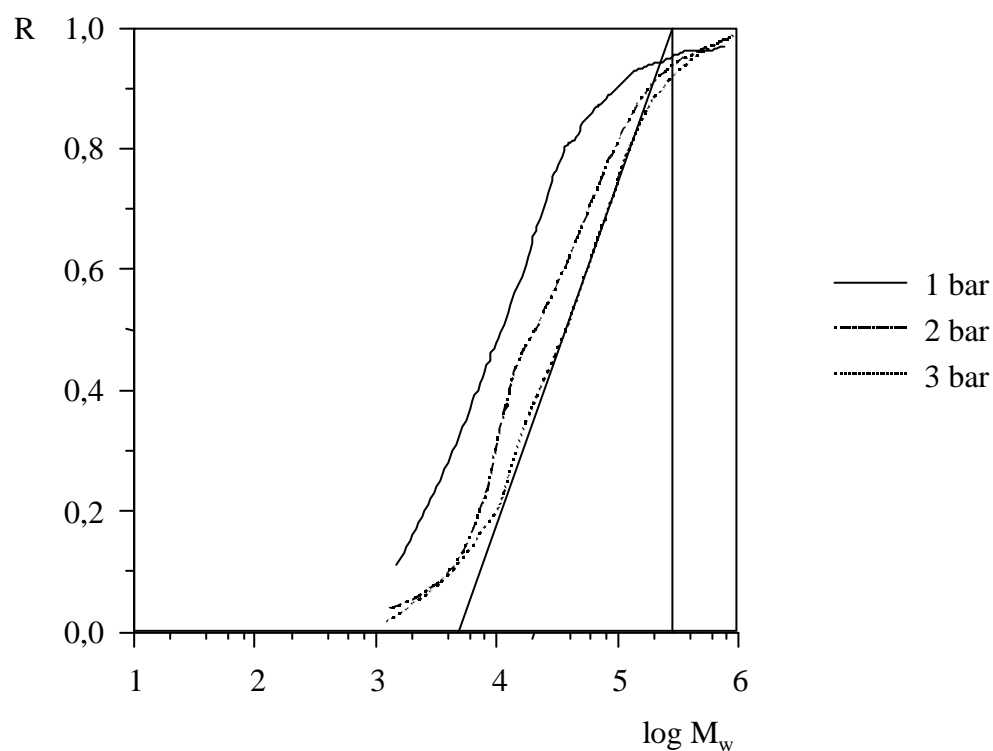


Abb. 5-8. Rückhaltekurven für PA 6-3-T-Membranen mit einem Wasserfluß von  $14.000 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  für verschiedene Drücke.

Ermittelt man die Molmassenausschlußgrenze aus den Rückhaltekurven, siehe Abb. 5-8, so findet man für die molekulare Trenngrenze der Membran kleinere Molmassen als bei der Auswertung der Siebkoeffizientenkurven. Für einen Arbeitsdruck von 3 bar erhält man bei den PA-Membranen einen *cut off* von ca.  $280.000 \text{ g mol}^{-1}$ . Der große Unterschied zwischen den beiden ermittelten molekularen Trenngrenzen von ca. 40% liegt an den unterschiedlichen Definitionen der Trenngrenzenbestimmung.

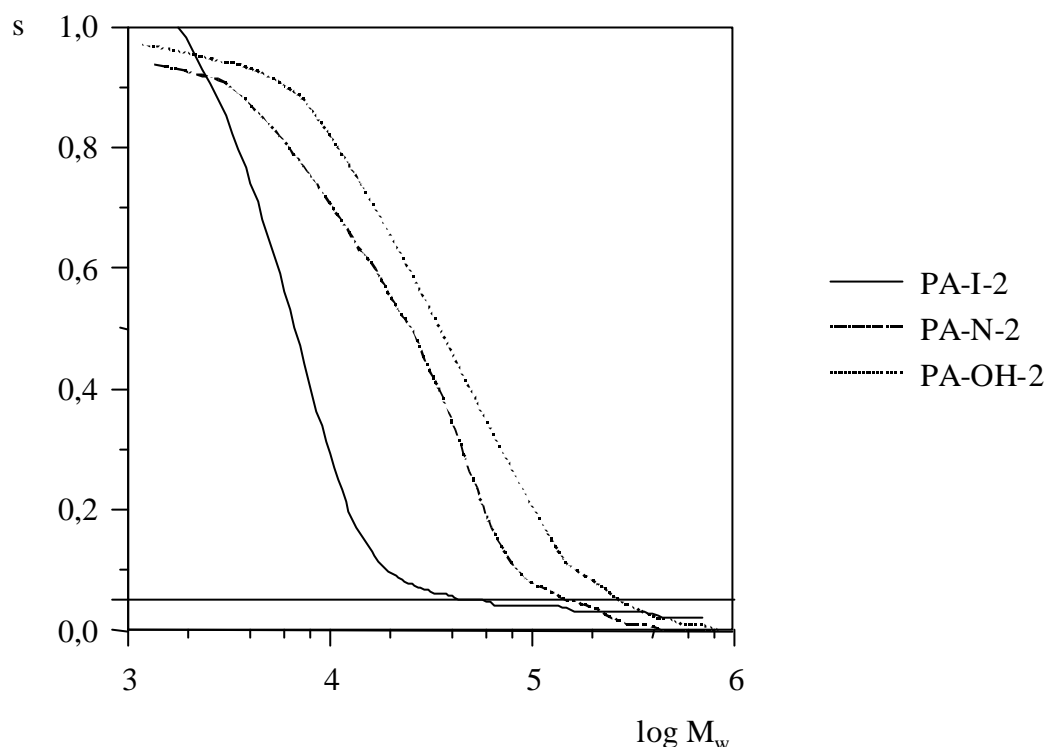


Abb. 5-9. Siebkoeffizienten  $s$  für modifizierte PA-Membranen mit einem Pfropfungsgrad von 2% für einen Druck von 3 bar.

Aus den Rückhaltekurven kann man auch Rückschlüsse auf die Porenradienverteilung und die mittleren Porenradien ziehen. Eine enge Porenradienverteilung zeigt sich durch einen steilen Kurvenverlauf, also einer großen Steigung der Wendetangente. Kleinere und mittlere Porenradien erkennt man an einer Verschiebung des *cut offs* zu kleineren Molmassen.

Die Siebkoeffizienten- und Rückhaltekurven der unterschiedlich modifizierten Polyamidmembranen (in den Abbn. 5-9 und 5-10) bestätigen im Vergleich zu den Kurven für unmodifizierte Membranen beide Effekte. Die Molmassenausschlußgrenzen der geladenen Membranen liegen, wie man Tab. 5-4 entnehmen kann, mit  $18.000 \text{ g mol}^{-1}$  bei den PA-I- und mit  $92.000 \text{ g mol}^{-1}$  bei den PA-N-Membranen im Bereich der Ultrafiltration. Die Verschiebung der molekularen Trenngrenze zu kleineren Molmassen kann durch die Verengung der Poren der trennaktiven Schicht infolge von Oberflächenpfropfung gedeutet werden.

Die besonders große Verschiebung des *cut off* bei den PA-I-Membranen ist, wie die Flußreduktion bei den Wasser- und Produktflüssen, auf die Temperung bei der Derivatisierung zurückzuführen, die zu einer weiteren Porenverengung führt.

Die größere Steigung der Wendetangenten bei den modifizierten Membranen steht für eine engere Porenradienverteilung und somit für eine höhere Selektivität.

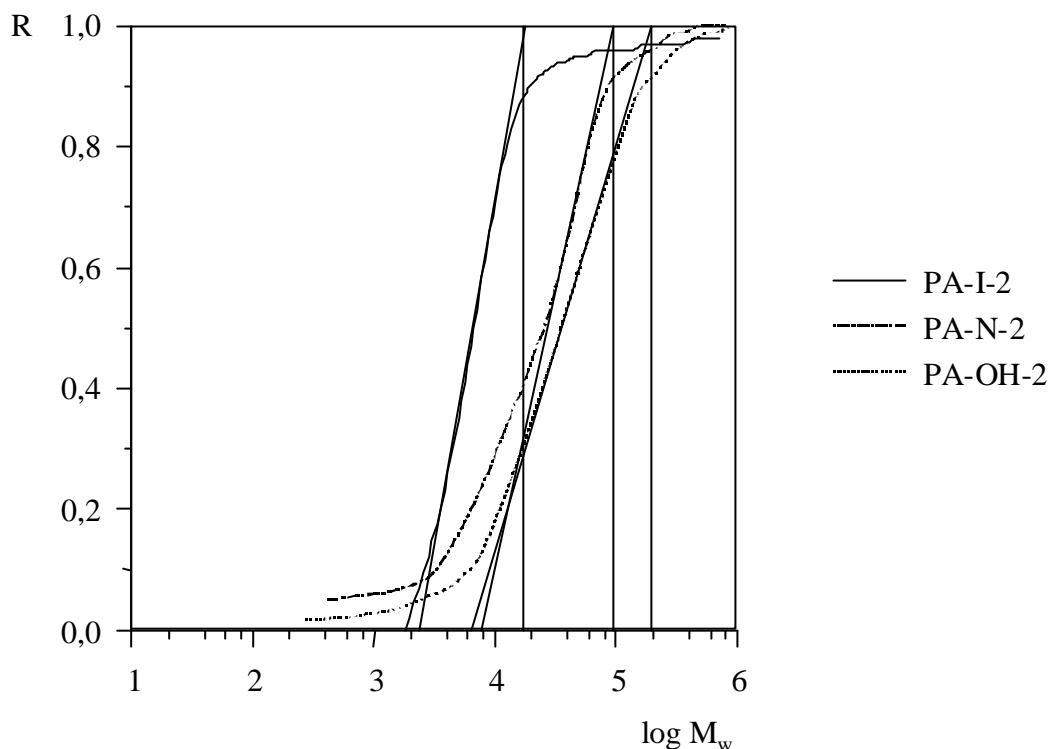


Abb. 5-10. Rückhalt  $R$  für modifizierte PA-Membranen mit einem Pfropfungsgrad von 2% für einen Druck von 3 bar.

Weitere hier nicht aufgeführte Rückhaltekurven für derivatisierte Membranen mit höheren Pfropfungsgraden liefern den aus früheren Arbeiten bekannten Zusammenhang zwischen steigenden Pfropfungsgraden und der Abnahme der mittleren Porenradien und der damit verbundenen Verschiebung der molekularen Trenngrenze zu kleineren Molmassen /74/.

Tab. 5-4. Molmassenausschlußgrenzen für unmodifizierte und modifizierte PA-Membranen mit einem Pfropfungsgrad von 2% für einen Arbeitsdruck von 3 bar.

| Membran      | MWCO <sub>Sieb</sub> [g mol <sup>-1</sup> ] | MWCO <sub>Rück</sub> [g mol <sup>-1</sup> ] |
|--------------|---|---|
| PA-10-20-200 | 400.000                                     | 280.000                                     |
| PA-OH-2      | 270.000                                     | 190.000                                     |
| PA-N-2       | 140.000                                     | 92.000                                      |
| PA-I-2       | 41.000                                      | 18.000                                      |

## 5.4 Elektrokinetische Charakterisierung

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der Membranoberfläche wurden Strömungspotentialmessungen nach der klassischen Durchström- und der neueren Überströmmethode durchgeführt. Ziel dieser Messungen war es, einen Aufschluß über den Oberflächenladungszustand der modifizierten und unmodifizierten PA-Membranen zu erhalten. Durch die erwarteten unterschiedlichen Potentialverläufe der verschiedenen modifizierten Membranen kann so eine Aussage über den Erfolg der chemischen Umsetzung gemacht werden.

### 5.4.1 Strömungspotentiale aus Durchströmmessungen

Alle Durchströmmessungen erfolgten mit einer 0,001 M KCl-Lösung bei 25 °C. In Abb. 5-11 sind die elektrokinetischen Potentiale in Abhängigkeit vom Druck aufgetragen. Wie zu erwarten, findet man eine lineare Abhängigkeit des Strömungspotentials vom Druck. Aus der Abbildung kann man weiterhin entnehmen, daß mit zunehmenden Wasserflüssen, also zunehmender Porosität, das Strömungspotential zunimmt. Ähnliche Ergebnisse werden auch in der Literatur von NYSTRÖM et al. beschrieben /89, 90/.

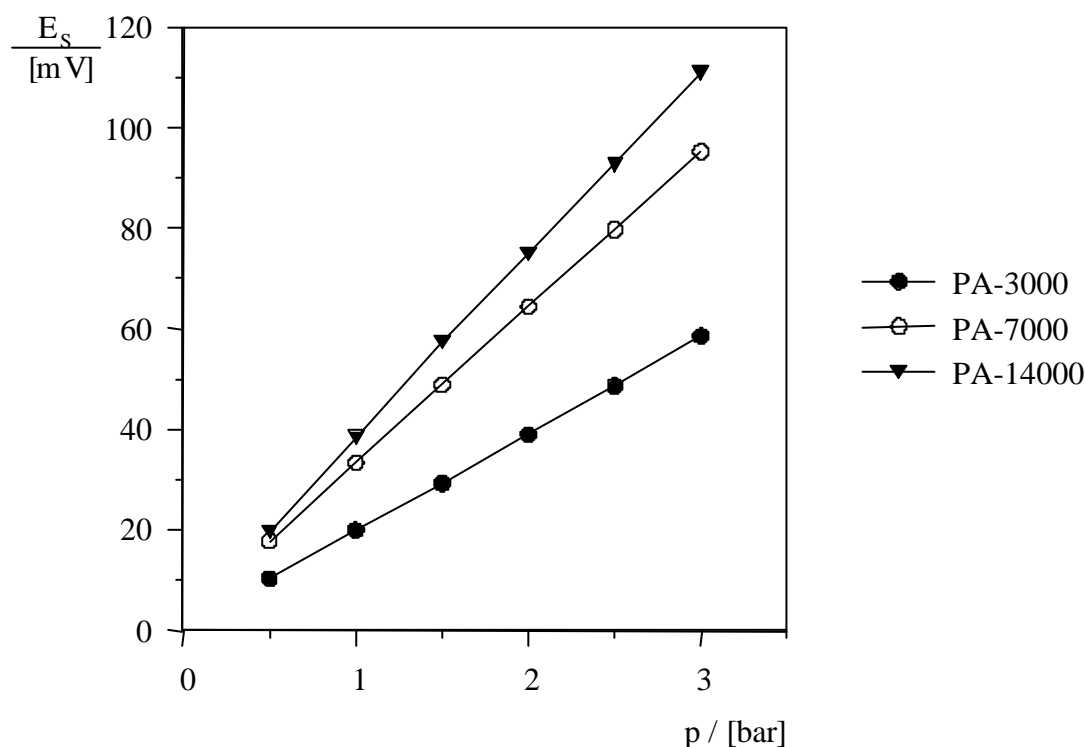


Abb. 5-11. Strömungspotential  $E_s$  von PA 6-3-T-Membranen mit unterschiedlichen Wasserflüssen bei 3 bar in Abhängigkeit vom Druck.

In Abb. 5-12 erkennt man die Auswirkungen der einzelnen Modifizierungsschritte auf das Strömungspotential. Zusätzlich wird eine Bestätigung für eine erfolgreiche Pfropfcopolymerisation auf der ursprünglichen Polyamidmembran erhalten. Der druckabhängige Potentialverlauf für die unmodifizierte PA-Membran liegt für einen pH-Wert von ca. 5,8 im positiven Bereich. Im Gegensatz dazu zeigen die mit GylMA gepfropften Membranen ebenso wie die neutralen PA-OH- und die negativ geladenen PA-I-Membranen einen Potentialverlauf im negativen Bereich. Bei den PA-I-Membranen ist dieses auf die Anwesenheit von Carboxyl-Gruppen der Iminodiessigsäure zurückzuführen. Bei den neutralen PA-E- und PA-OH-Membranen kann man den Potentialverlauf mit der Adsorption von Anionen wie  $\text{Cl}^-$  und  $\text{OH}^-$  aus der Elektrolyt-Lösung erklären. Der Potentialverlauf der PA-N-Membranen im positiven Bereich ist in der positiven Festladung der Membran begründet. Eine exakte Aussage über den Erfolg der Umsetzung der PA-E-Membranen zu sauren Ionenaustauschermembranen (PA-I-Membranen) ist allerdings aus diesen druckabhängigen Messungen nicht möglich. Genauere Aussagen werden aus den pH-Wert-abhängigen Messungen des Strömungspotentials, die einen Aufschluß über den isoelektrischen Punkt (IEP) der Membranen geben, gewonnen.

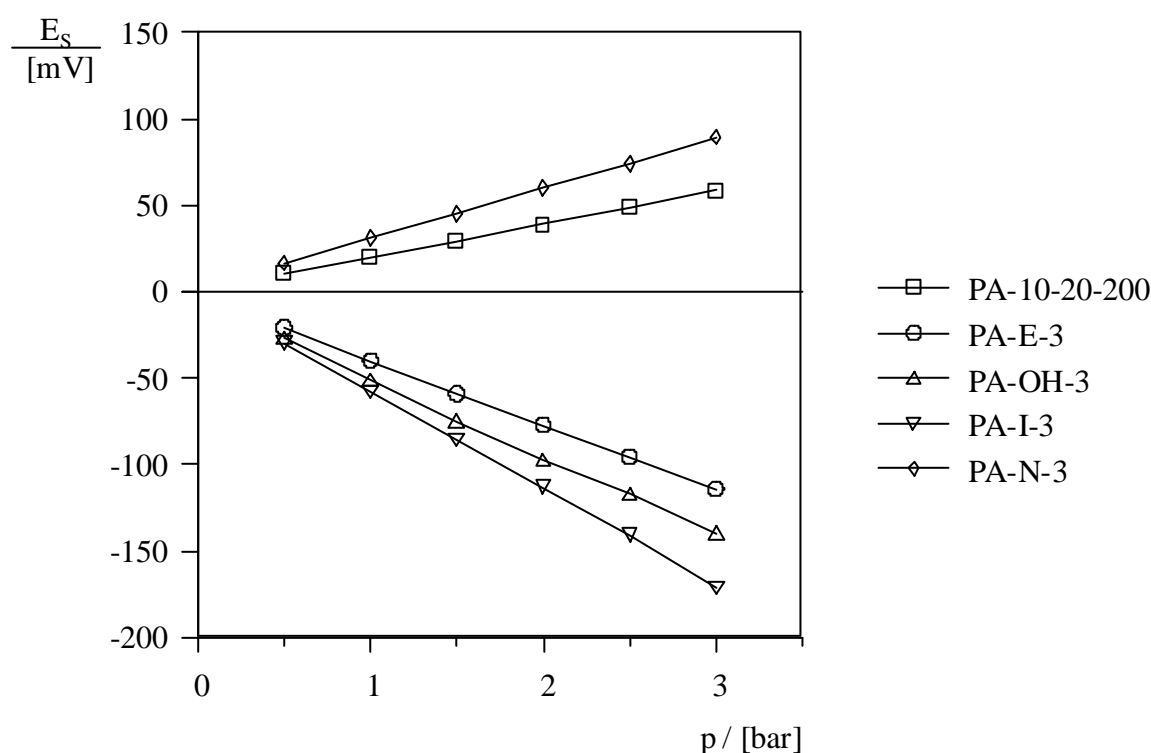


Abb. 5-12. Strömungspotential  $E_s$  von modifizierten und unmodifizierten PA-Membranen in Abhängigkeit vom Druck.

Unterschiedliche pH-Wert-abhängige Strömungspotentialverläufe für die einzelnen Membrantypen sind Abb. 5-13 zu entnehmen.

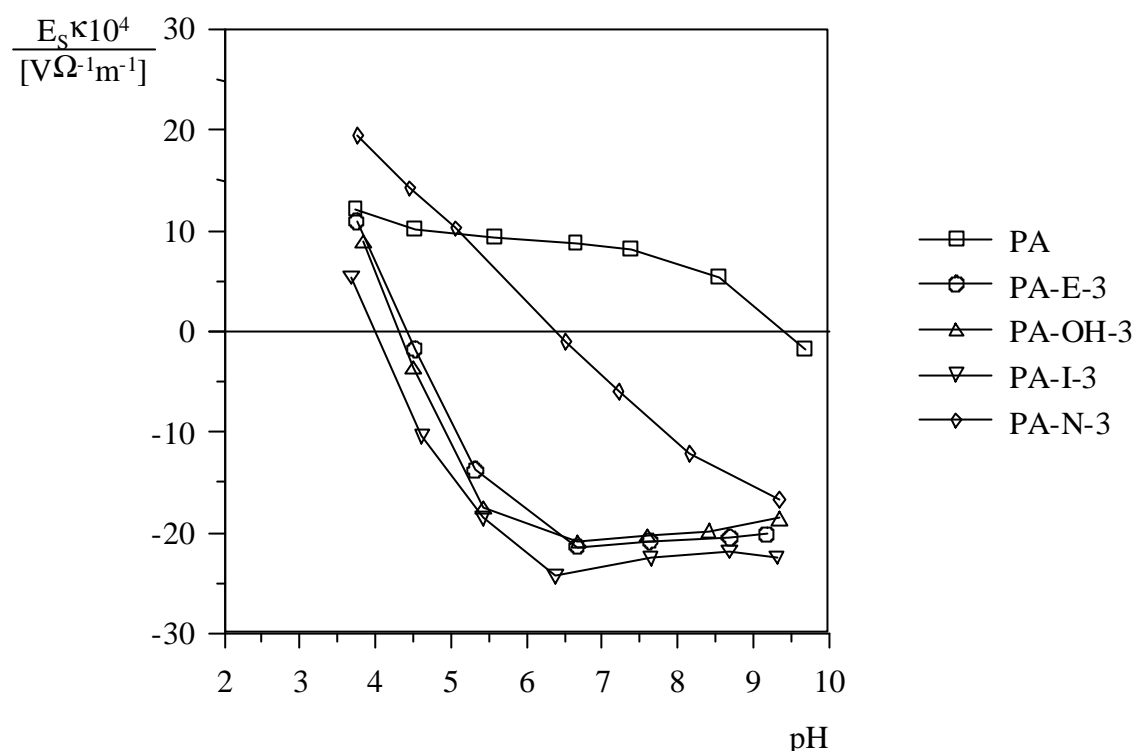


Abb. 5-13. Potential  $E_S$  von modifizierten und unmodifizierten Polyamidmembranen in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die PA-Membranen zeigen den für Polyamide typischen Potentialverlauf. Durch Protonierung des Amid-Stickstoffatoms im sauren pH-Bereich sind Polyamide schwach positiv geladen. Im alkalischen zeigen sie dann aufgrund von Adsorption von  $\text{OH}^-$  und  $\text{Cl}^-$  und der Dissoziation der Carboxyl-Gruppen ein negatives Potential.

Vor allem ist darauf hinzuweisen, daß die Potentialverläufe für PA-N-Membranen, die positive Festladungen aufgrund des quartären Amins aufweisen, nicht wie in früheren Arbeiten gemessen, vollständig im positiven Bereich liegen. Die Membranen laden sich etwa bei pH 6,5 um. Dies liegt vermutlich an den geringen Pfüpfungsgraden und der daraus folgenden geringen Festionenkonzentration. Erst bei sehr hohen Pfüpfungsgraden wurde der erwartete Potentialverlauf gemessen. Diese Membranen wiesen allerdings nur noch geringe Wasser- und Produktflüsse auf. Die erfolgreiche Derivatisierung wird durch Verschiebung der IEP von PA-N-Membranen gegenüber denen von PA-E-Membranen bestätigt. Die Unterschiede in den IEP zeigen auch, daß die Umsetzungen zu sauren Ionenaustauschermembranen erfolgreich waren, auch wenn die Potentialverläufe für die PA-I- und PA-OH-Membranen relativ ähnlich sind.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten sind die gemessenen Strömungspotentiale jedoch vom Betrag her etwa doppelt so groß. Dies kann mit dem bei Durchströmmessungen nicht zu vernachlässigenden Einfluß der Porenradiengröße erklärt werden. Betrachtet man Membranen als Festionennetzwerke, in denen die Gegenionen wie bei Ionenaustauschern statistisch verteilt sind, kann man nach SCHMID und SCHWARZ /91/ das Zetapotential in der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-Gleichung gegen die Festionenkonzentration ersetzen. Für das Strömungspotential gilt dann:

$$E_S = \frac{F \cdot c_x \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \kappa} \cdot \Delta p \quad \text{Gl. 5-1}$$

|            |   |
|------------|---|
| $E_S$      | Strömungspotential [V]                                    |
| $F$        | FARADAY-Konstante [ $\text{C mol}^{-1}$ ]                 |
| $r$        | Porenradius [m]   |
| $c_x$      | Festionenkonzentration [ $\text{mol m}^{-3}$ ]            |
| $\eta$     | dynamische Viskosität [ $\text{Pa s}$ ]                   |
| $\kappa$   | spezifische Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ] |
| $\Delta p$ | Druckdifferenz [Pa]                                       |

Hieraus folgt die quadratische Zunahme des Strömungspotentials mit dem Porenradius. Da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Membranen vergleichsweise große Poren aufweisen, ist hierin auch die Höhe des Potentials begründet.

Auf eine ausführlichere Diskussion und die Darstellung weiterer Potentialverläufe für modifizierte Membranen mit verschiedenen Pfropfungsgraden wurde aus zwei Gründen verzichtet. Zum einen ist der Zusammenhang zwischen einer Steigerung des Pfropfungsgrades und dem Strömungspotential bekannt. Die Potentiale nehmen mit steigendem Pfropfungsgrad zu. Zum zweiten sollten technisch nutzbare Membranen hergestellt und charakterisiert werden, also Membranen mit hohen Flußleistungen. Da aber die Flußleistungen, wie schon erwähnt, mit dem Pfropfungsgrad abnehmen, wurden bevorzugt Membranen mit niedrigem Pfropfungsgrad hergestellt. Außerdem muß der Nutzen dieser Meßmethode für dieses Membransystem überdacht werden. Sicherlich stellt sie ein probates Mittel dar, mit dem eine erfolgreiche Derivatisierung bestätigt werden kann. Aber als Oberflächencharakterisierungsmethode muß berücksichtigt werden, daß man die gesamte Membran als Kapillarsystem annimmt. Demnach mißt man das Strömungspotential über die gesamte Porenlänge. Da es allerdings innerhalb der Poren auch unmodifizierte Bereiche gibt, spiegelt das erhaltene Potential nicht die modifizierte Oberfläche wider, sondern liefert einen Mittelwert über den gesamten Membranquerschnitt.

### 5.4.2 Strömungspotentiale aus Überströmmungen

Im Gegensatz zu den Durchströmmungen liefern die Überströmmungen die Strömungspotentiale der Membranoberfläche. Ein weiterer Vorteil ist, daß sich aus diesen Daten ohne großen Aufwand die Zetapotentiale berechnen lassen. Die Problematik der Porenradienverteilung bei Membranen und der damit zusammenhängenden Überlappung der elektrochemischen Doppelschicht, die zum Verzicht der Berechnung der Zetapotentiale aus den Strömungspotentialen der Durchströmmungen führte, entfällt bei dieser Meßmethode. Durch Herstellung einer Makropore, deren Porendimension gegenüber der Dicke der Doppelschicht sehr groß ist, kann das Zetapotentiale mit der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-Gleichung aus den gemessenen Potentialen berechnet werden.

Auf die Darstellung der Strömungspotentiale der einzelnen Membranen in Abhängigkeit vom Druck wurde verzichtet, da bei allen Membranen der erwartete lineare Zusammenhang gefunden wurde.

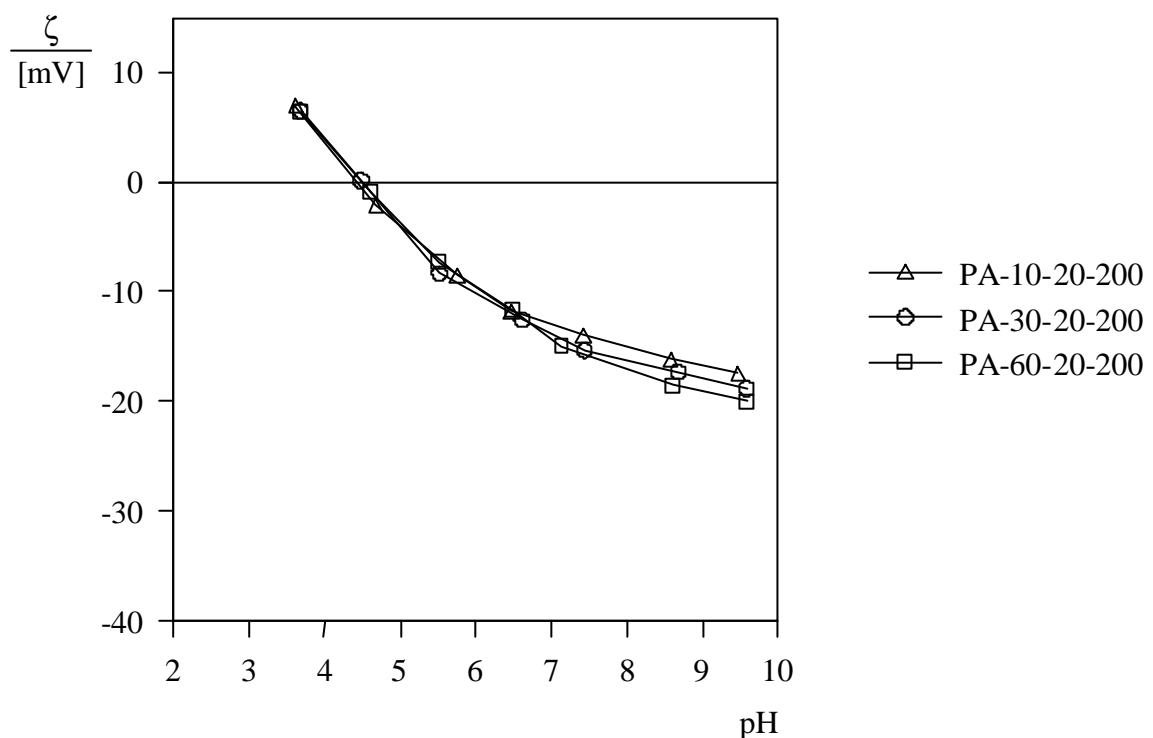


Abb. 5-14. Zetapotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert für unmodifizierte PA-Membranen unterschiedlicher Porosität.

Die Abhängigkeit des Strömungspotentials vom Porendurchmesser ist, wie aus Abb. 5-14 zu entnehmen, bei den Überströmmungen nicht mehr gegeben. Obwohl sich die Membranen stark in ihren Ultrafiltrationseigenschaften unterscheiden, sind die Potentialverläufe nahezu identisch. Der Grund dafür ist, daß das auf diese Weise gemessene Strömungspotential eine Art Materialkonstante darstellt. Da die Membranen alle aus dem gleichen Po-



lymermaterial hergestellt wurden, unterscheiden sie sich nur in der Porengeometrie und unwesentlich im Wassergehalt, der ebenfalls durch die Herstellungsbedingungen beeinflusst wird.

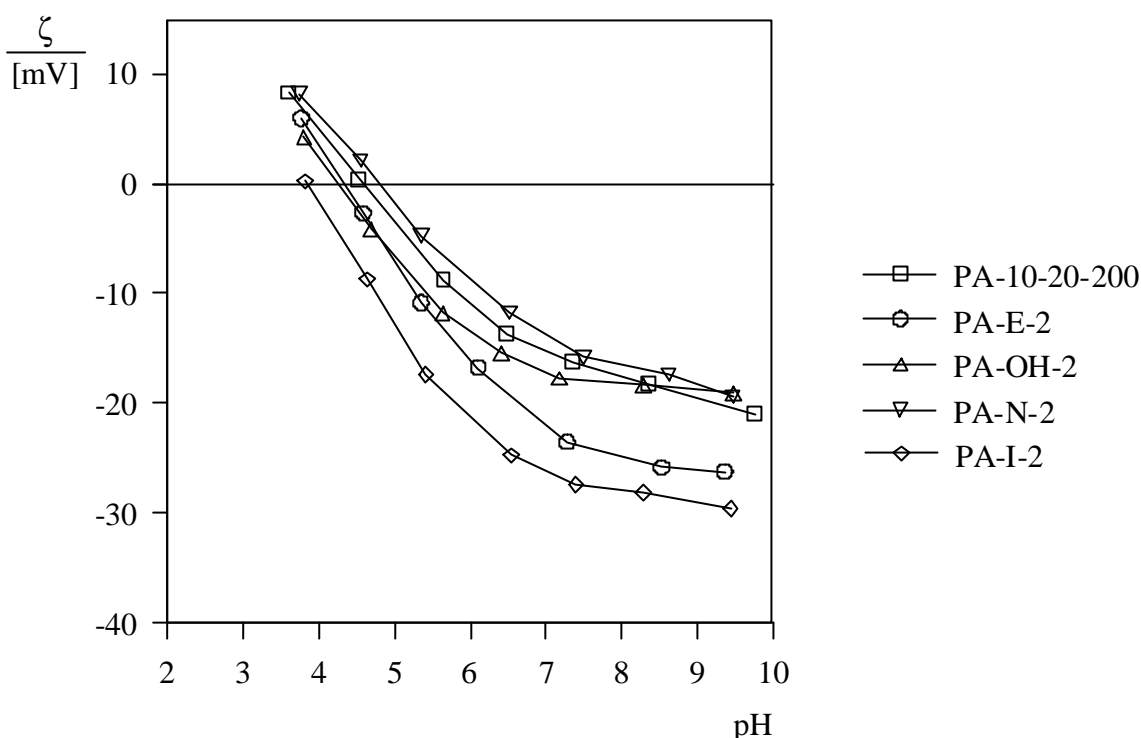


Abb. 5-15. Zetapotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert für modifizierte und unmodifizierte PA-Membranen mit gleichem Pfüpfungsgrad.

Betrachtet man die Zetapotentialverläufe der modifizierten PA-Membranen mit gleichem Pfüpfungsgrad in Abb. 5-15, so erkennt man, daß sich alle Kurvenverläufe ähneln. Sie unterscheiden sich nur durch die Beträge der gemessenen Potentiale und die Lage der isoelektrischen Punkte. Dabei zeigt die negativ geladene PA-I-Membran die größte Verschiebung des IEP gegenüber dem der PA-E-Membran in Richtung niedriger pH-Werte und eine fast vollständige Lage der Potentialkurve im negativen Bereich. Dagegen findet man für die PA-N-Membran, wie zu erwarten, eine Verschiebung des IEP zu höherem pH-Wert. Aufgrund der Protonierung des Amins im Sauern trägt die Membran positive Festladungen, und es erfolgt erst eine Umladung der durch Adsorption von OH<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> negativ geladenen Membranoberfläche am IEP. Die neutralen PA-E- und PA-OH-Membranen zeigen die für nichtionische Oberflächen charakteristischen pH-abhängigen Potentialverläufe, die aufgrund fehlender dissozierbarer Gruppen nur auf bevorzugte Ionenadsorption zurückzuführen sind.

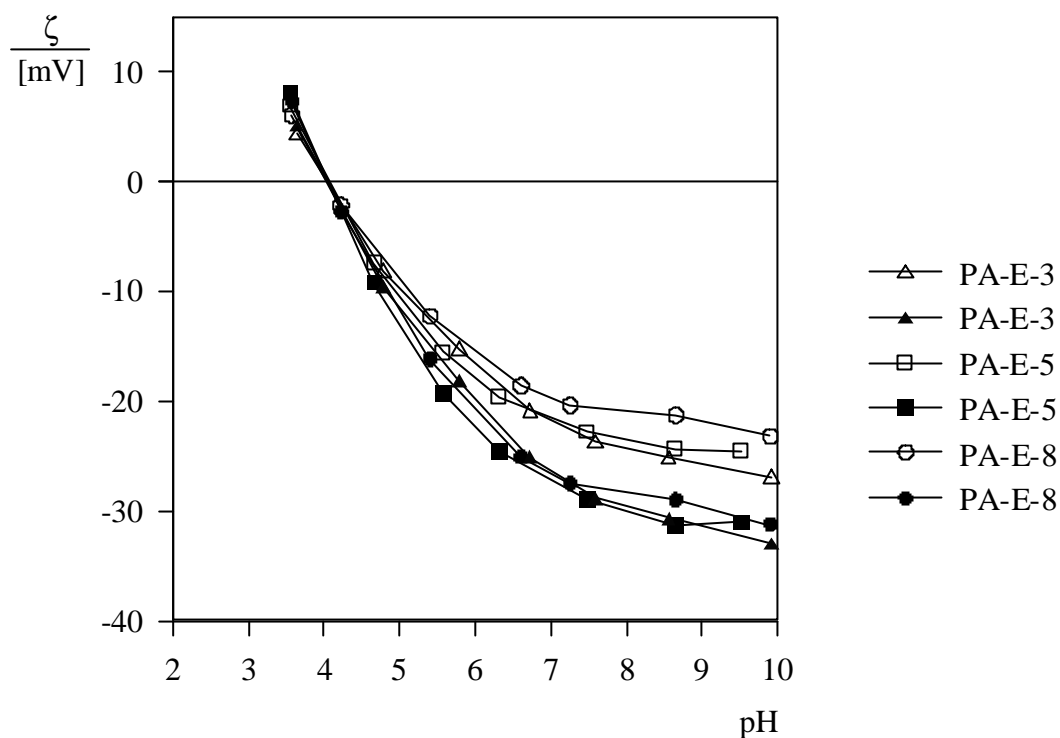


Abb. 5-16. Zetapotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert für PA-E-Membranen mit unterschiedlichem Pfropfungsgrad. Leere Symbole: nach HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI, gefüllte Symbole: mit Oberflächenleitfähigkeitskorrektur.

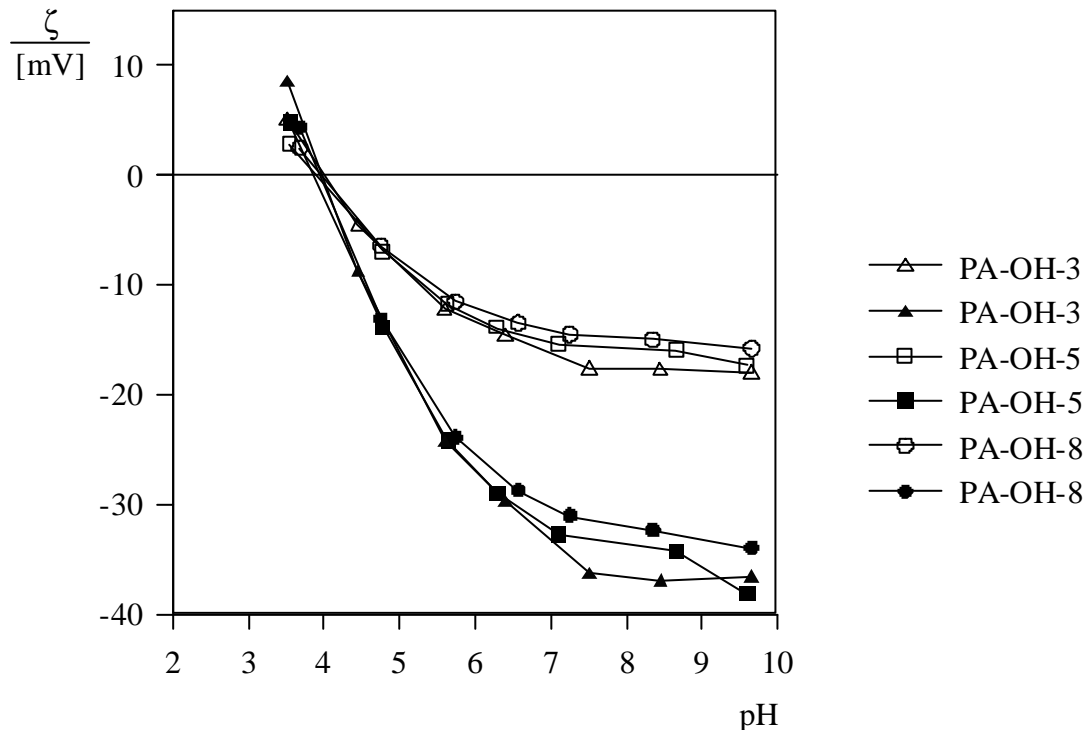


Abb. 5-17. Zetapotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert für PA-OH-Membranen mit unterschiedlichem Pfropfungsgrad. Leere Symbole: nach HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI, gefüllte Symbole: mit Oberflächenleitfähigkeitskorrektur.

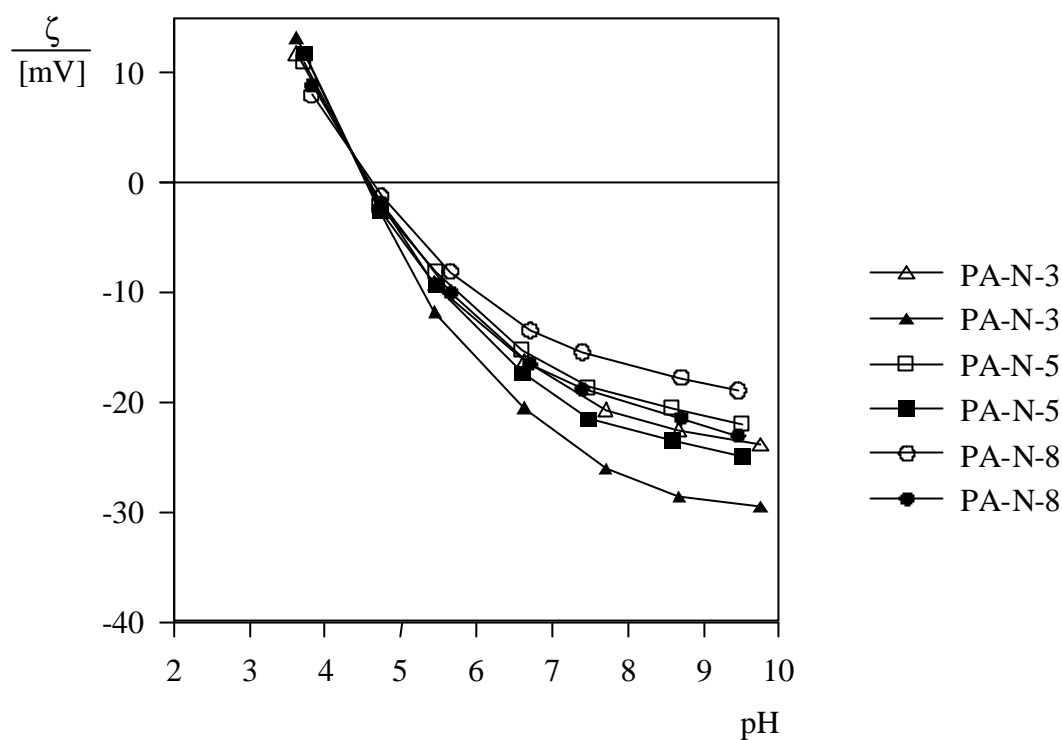


Abb. 5-18. Zetapotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert für PA-N-Membranen mit unterschiedlichem Pfropfungsgrad. Leere Symbole: nach HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI, gefüllte Symbole: mit Oberflächenleitfähigkeitskorrektur.

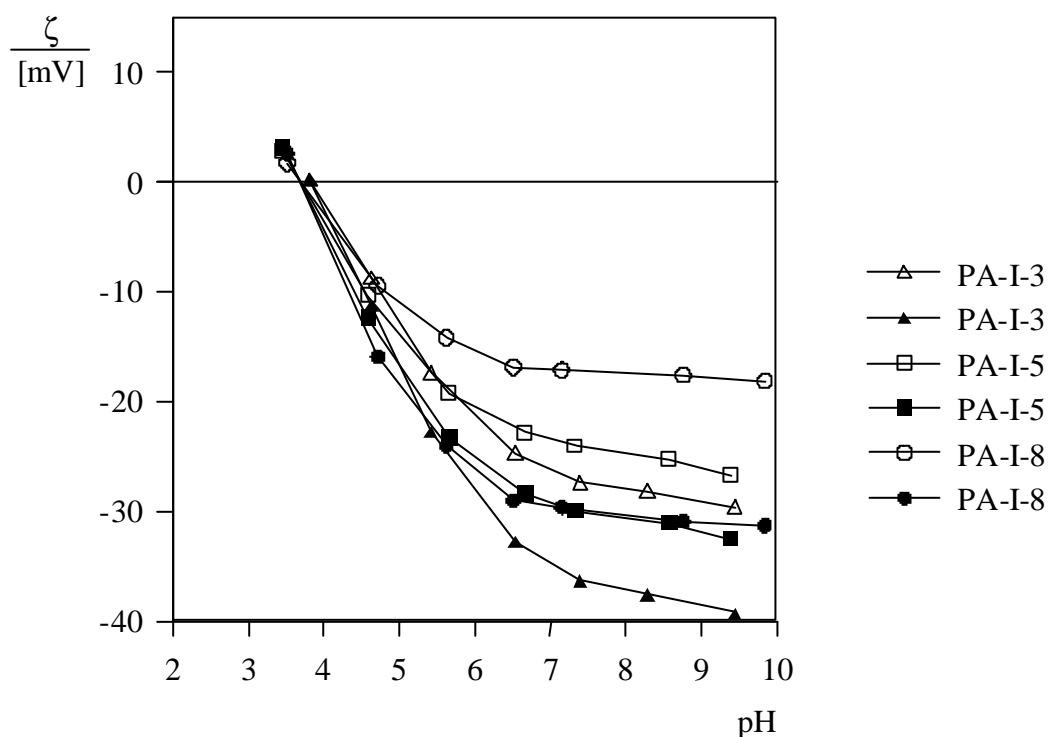


Abb. 5-19. Zetapotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert für PA-I-Membranen mit unterschiedlichem Pfropfungsgrad. Leere Symbole: nach HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI, gefüllte Symbole: mit Oberflächenleitfähigkeitskorrektur.

Betrachtet man die Potentialverläufe in Abhängigkeit vom pH-Wert für die unterschiedlich modifizierten Membranen für verschiedene Pfropfungsgrade in den Abbn. 5-16 bis 5-19, so erkennt man nur geringe Veränderungen mit steigendem Pfropfungsgrad. Es wird zwar ebenfalls der Zusammenhang zwischen steigenden Potentialwerten und steigenden Pfropfungsgraden gefunden, doch liegen die Unterschiede in der Größenordnung möglicher Meßfehler, da ähnliche Abweichungen auch bei Wiederholungsmessungen an ein und derselben Membran gefunden wurden. Steigende Pfropfungsgrade führen bei gleichbleibendem Chlorgehalt der N-chlorierten Membran nur zu einer Verlängerung der Seitenketten. Eine Steigerung des Chlorgehalts auf über 5% (g/g) führt dagegen neben einer Erhöhung der Kettenzahl auch zum Verlust der mechanischen Stabilität der Membran. Bei der Annahme einer kammähnlichen Struktur (Abb. 5-21) zumindest für den Pfropfungsgradbereich von 1 bis 10%, der technisch nutzbare Membranen liefert, ist keine wesentliche Veränderung der Festladung der Oberfläche mit steigendem Pfropfungsgrad ersichtlich. Membranen mit höheren Pfropfungsgraden wurden nicht charakterisiert.



Abb. 5-20. Schematische Darstellung durch Pfropfcopolymerisation modifizierter Membranoberflächen unter der Annahme einer kammähnlichen Anordnung der aufgefropften Seitenketten. a) geringer Pfropfungsgrad: kurze Seitenketten, b) höherer Pfropfungsgrad: längere Seitenketten.

Weiterhin erkennt man aus den Abbn. 5-17 bis 5-20 die Unterschiede zwischen den nach der HELMHOLTZ-SMOLUCHOWSKI-Gleichung berechneten Zetapotentialen und denen mit Oberflächenleitfähigkeitskorrektur nach FAIRBROTHER und MASTIN. Die korrigierten  $\zeta$ -Potentiale liegen immer unterhalb der unkorrigierten Potentiale, und die Differenz zwischen beiden Potentialen nimmt mit steigendem Zetapotential zu. Begründet werden kann dies mit der Zunahme des Anteils der Oberflächenleitung infolge der mit zunehmender Oberflächenladung steigenden Oberflächenleitfähigkeit.

Die Lage der isoelektrischen Punkte verändert sich mit steigendem Pfropfungsgrad nicht signifikant. Abweichungen sind eher mit Meßungenauigkeiten zu erklären. Eine exaktere Bestimmung der IEP aus Strömungspotentialmessungen ist nicht möglich, da in der Nähe des IEP die Potentialdifferenz zwischen den beiden Ag/AgCl-Elektroden gegen Null geht und somit die Spannungsmessung am ungenauesten wird.

## 5.5 Kontaktwinkelmessungen

Ziel der Kontaktwinkelmessungen war es, den Einfluß unterschiedlicher Faktoren wie Art und Zahl von Oberflächenladungen, Porosität sowie den der Oberflächenrauigkeit auf das Benetzungsverhalten von UF-Membranen zu klären.

### 5.5.1 Statische Kontaktwinkelmessungen

Hierzu wurden eine Vielzahl von Messungen am System Wasser/Luft/Membran durchgeführt, da die Benetzungstendenz mit Wasser und die daraus resultierenden Kontaktwinkel als ein Maß für die Hydrophilie angesehen werden können. In den Abbn. 5-21 und 5-22 sind die Ergebnisse von Vorversuchen nach der Methode des aufliegenden Tropfens, bei denen die Trocknung der Membran und deren Auswirkung auf das Benetzungsverhalten untersucht werden sollte, dargestellt. Aufgrund dieser Ergebnisse fiel die Entscheidung nachfolgende Messungen nach der Methode der eingeschlossenen Blase durchzuführen. Dadurch konnte ein Austrocknen der Membran unter den Meßbedingungen weitestgehend ausgeschlossen werden, so daß man die Membranoberfläche unter UF-Bedingungen charakterisieren konnte.

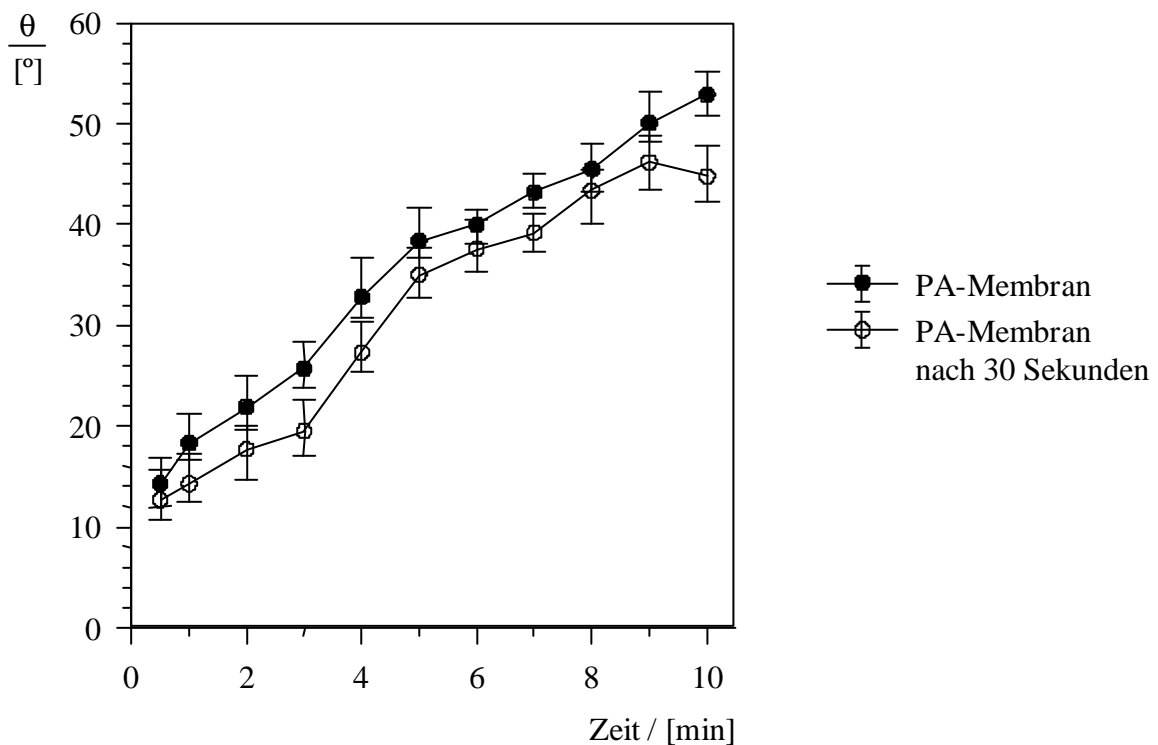


Abb. 5-21. Veränderung des Benetzungsverhaltens von Trogamid T-Membranen in Abhängigkeit der Trocknungszeit nach der Methode *sessile-drop* gemessen.

In Abb. 5-21 erkennt man die Veränderung des Benetzungsverhaltens mit der Trocknungszeit der Membran. Die gefüllten Symbole beschreiben die Kontaktwinkel direkt nach dem Aufsetzen des Wassertropfens für die jeweilige Trocknungszeit, die ungefüllten Symbole die entsprechenden Kontaktwinkel nach 30 Sekunden Verweilzeit des Tropfens auf der Membranoberfläche. Die Kurvenverläufe zeigen, daß mit zunehmender Trocknungszeit der Membran an der Luft die Kontaktwinkel größer werden. Dies würde bedeuten, daß die Hydrophilie der Membranoberfläche mit zunehmenden Wasserverlust abnimmt. Demnach muß das Wasser innerhalb der Membran einen maßgeblichen Beitrag zur Hydrophilie liefern. Der Verlust des Wassers führt, wie bei PASSLACK beschrieben [92, 93], zu erheblichen Flußminderungen. Die Trocknung ist allerdings zum Teil reversibel. Je nach Anfeuchtungsmethode erlangt die Membran bis zu 99% des ursprünglich vor dem Trocknen enthaltenen Wassers wieder. Jedoch erreichen die Membranen nur noch ca. 50% ihrer vorherigen Flußleistungen. Vermutlich ist gerade die Anfeuchtung der engen Poren der aktiven Schicht, die ohnehin für den größten Teil des Stofftransportwiderstandes verantwortlich sind, irreversibel und führt zu den Unterschieden in den Oberflächeneigenschaften, die sich auch in der Zunahme der Kontaktwinkel mit der Trocknungszeit zeigt. Eine Veränderung der Membranoberfläche aufgrund chemischer Umsetzung während der Lagerung bei Raumtemperatur an der Luft kann wahrscheinlich ausgeschlossen werden.

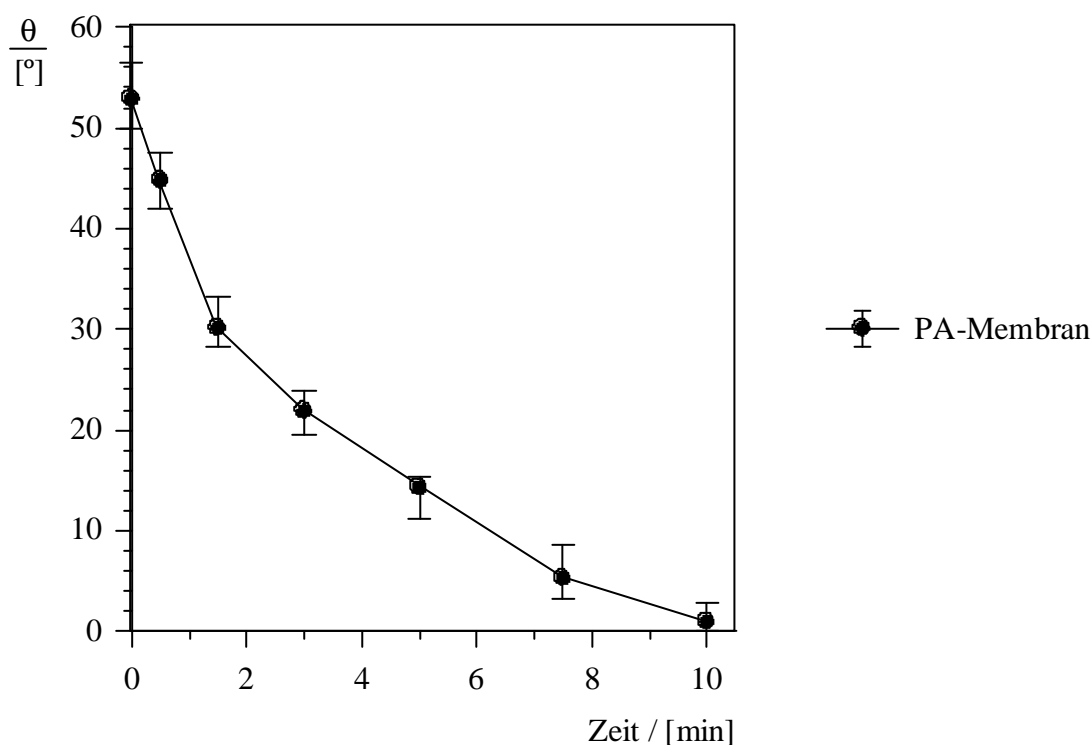


Abb. 5-22. Veränderung des Kontaktwinkels einer 10 min an der Luft getrockneten PA-Membran in Abhängigkeit von der Kontaktzeit des Wassertropfens auf der Membranoberfläche.

Abb. 5-22 läßt eine Abnahme der Kontaktwinkel mit der Kontaktzeit des Wassertropfens auf der Membranoberfläche erkennen. Auch wenn die Kontaktwinkel nach 10 Minuten gegen Null gehen, kann man nicht daraus schließen, daß die Membranen mit der Zeit hydrophiler werden. Die Kontaktwinkel unterliegen vielmehr einigen dynamischen Prozessen, die zu diesem Gang in den Werten führen. Man beobachtet prinzipiell dasselbe Verhalten, das man bei dynamischen Messungen der Rückzugswinkel erhält, nämlich eine Abnahme in den Randwinkeln bei der Verringerung des Tropfenvolumens. Nur bei diesem großen Zeitintervall von 10 Minuten müssen noch Faktoren, wie Sedimentation, Quellung des Membranmaterials sowie die Verdampfung des Tropfens berücksichtigt werden. Bei sehr geringem Tropfenvolumen neigt die verbleibende Flüssigkeit dazu, über den gesamten aufgequollenen Oberflächenbereich zu spreiten. Dadurch wird die Tropfenkontur zunehmend flacher, bis eine Auswertung nicht mehr möglich ist.

Um diese Faktoren und die Trocknung des Membranmaterials weitestgehend auszuschließen, wurden die statischen Kontaktwinkel nach der Methode der eingeschlossenen Blase durchgeführt. Gemessen wurde der Kontaktwinkel Luft/Wasser/Membran. In Tab. 5-5 sind die erhaltenen Kontaktwinkel für die verschiedenen Membranen aufgeführt. Die Auswertung der Blasenkontur erfolgte durch die klassische Tangentenmethode und die LAPLACE-Anpassung mit Hilfe der geräteeigenen Software des videogestützten Kontaktwinkelmeßgerätes.

Tab. 5-5. Kontaktwinkel Luft/Wasser/Membran für modifizierte und unmodifizierte PA-Membranen, gemessen nach der *Captive-bubble*-Methode. Auswertung nach LAPLACE-Anpassung und Tangentenmethode.

| Membran                  | Kontaktwinkel<br>(LAPLACE-ANPASSUNG) [°] | Kontaktwinkel<br>(Tangente) [°] |
|--------------------------|--|---------------------------------|
| PA-10-20-200             | $29,0 \pm 1,5$                           | $35,0 \pm 2,1$                  |
| PA-E                     | $39,8 \pm 3,2$                           | $45,1 \pm 3,1$                  |
| Poly-Glycidylmethacrylat | $49,7 \pm 2,8$                           | $55,8 \pm 3,0$                  |
| PA-OH                    | $33,7 \pm 1,0$                           | $40,8 \pm 1,8$                  |
| PA-I                     | $36,5 \pm 2,5$                           | $41,5 \pm 3,5$                  |
| PA-N                     | $42,0 \pm 5,1$                           | $46,3 \pm 3,8$                  |
| PA-T                     | $32,8 \pm 2,7$                           | $42,6 \pm 0,8$                  |
| PA-S                     | $37,7 \pm 4,6$                           | $43,3 \pm 1,1$                  |

Angegeben sind die Mittelwerte aus allen für den jeweiligen Membrantyp erhaltenen Kontaktwinkeln. Der Grund für die Angabe der Mittelwerte liegt darin, daß bei allen Kontaktwinkelmessungen kein Zusammenhang zwischen Benetzungsverhalten und Pfropfungsgrad gefunden wurde. Als Ursachen sind hier nur zwei zu nennen. Zum einen stellen Kontaktwinkel eine Größe zur Oberflächencharakterisierung von idealen Festkörpern dar. Diese Annahme trifft bei Membranen und insbesondere bei heterogen modifizierten Membranen nicht zu. Daher erhält man für ein einziges Membranstück, wenn man an verschiedenen Stellen die Kontaktwinkel mißt, große Abweichungen in den erhaltenen Werten. Gründe dafür sind die Ausbildung von Domänen und die Oberflächenrauigkeit. Zum anderen wird bei der Kontaktwinkelmessung in erster Linie die äußere Oberfläche benetzt. Wie bei der elektrokinetischen Charakterisierung muß man bei der Annahme einer kammähnlichen Struktur der aufgepfropften Seitenketten davon ausgehen, daß zumindest bei geringen Pfropfungsgraden der Einfluß der Kettenlänge keine Rolle spielt.

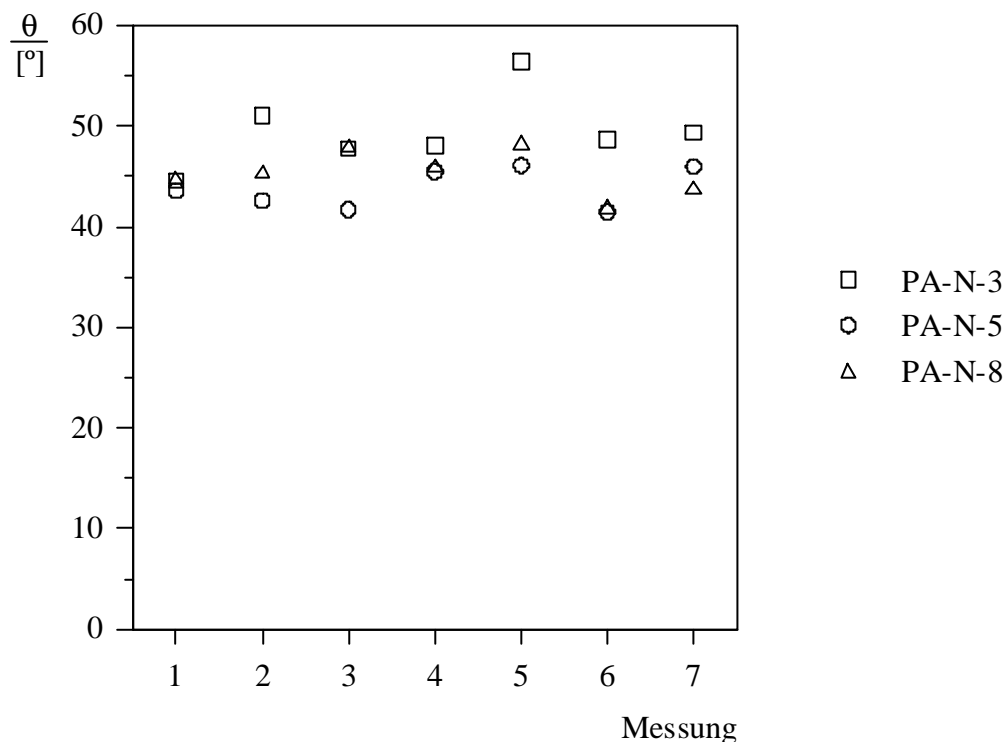


Abb. 5-23. Statische Kontaktwinkel von PA-N-Membranen mit verschiedenen Pfropfungsgraden, gemessen nach der *Captive-bubble*-Methode.

Wie man aus Abb. 5-23 entnehmen kann, wurden Unterschiede von bis zu 12° für ein und dieselbe Membran gefunden. Solche Ausreißer gehen allerdings nicht in die Mittelwertbildung ein, hier wurden nur die Membranen berücksichtigt, deren Kontaktwinkel um maximal 8° voneinander abweichen. Betrachtet man die gemessenen Kontaktwinkel als Maß für die Hydrophilie des Membranmaterials, so muß man daraus folgern, daß die Pfropfco-



polymerisation der Polyamidmembranen mit GylMA die Ausgangsmembran hydrophobiert. Durch die hydrophobere Poly-GylMA-Schicht werden die für die Hydrophilie des Polyamids verantwortlichen Amid-Gruppen überdeckt. Erst die Funktionalisierung der eingeführten Epoxy-Gruppen zu Carboxylat-, Sulfonat- oder substituierten Ammonium-Gruppen führt zur Erhöhung der Wasseraffinität, also der Hydrophilie. Allerdings liegen die Kontaktwinkel der modifizierten Membranen in allen Fällen über denen der unmodifizierten PA-Membranen. Die Einführung von Festladungen reicht nicht aus, um die Hydrophobierung der Membranoberfläche durch das GylMA zu kompensieren. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß eventuell der hydrophobe Rest des GylMA trotz vollständiger Umsetzung der Epoxy-Gruppe zu einer Hydrophobierung des Polyamids beiträgt. Dieses würde auch erklären, warum die Umsetzung mit Trimethylamin/HCl nicht zu einer Steigerung der Hydrophilie führt, obwohl die Reaktion bei Raumtemperatur quantitativ verläuft.

### 5.5.2 Dynamische Kontaktwinkelmessung

Um genauere Aussagen über das Benetzungsverhalten der modifizierten und unmodifizierten Membranen zu erhalten, wurden neben statischen Kontaktwinkelmessungen auch dynamische Messungen der Fortschritt- und Rückzugswinkel nach der Methode des aufliegenden Tropfens durchgeführt.

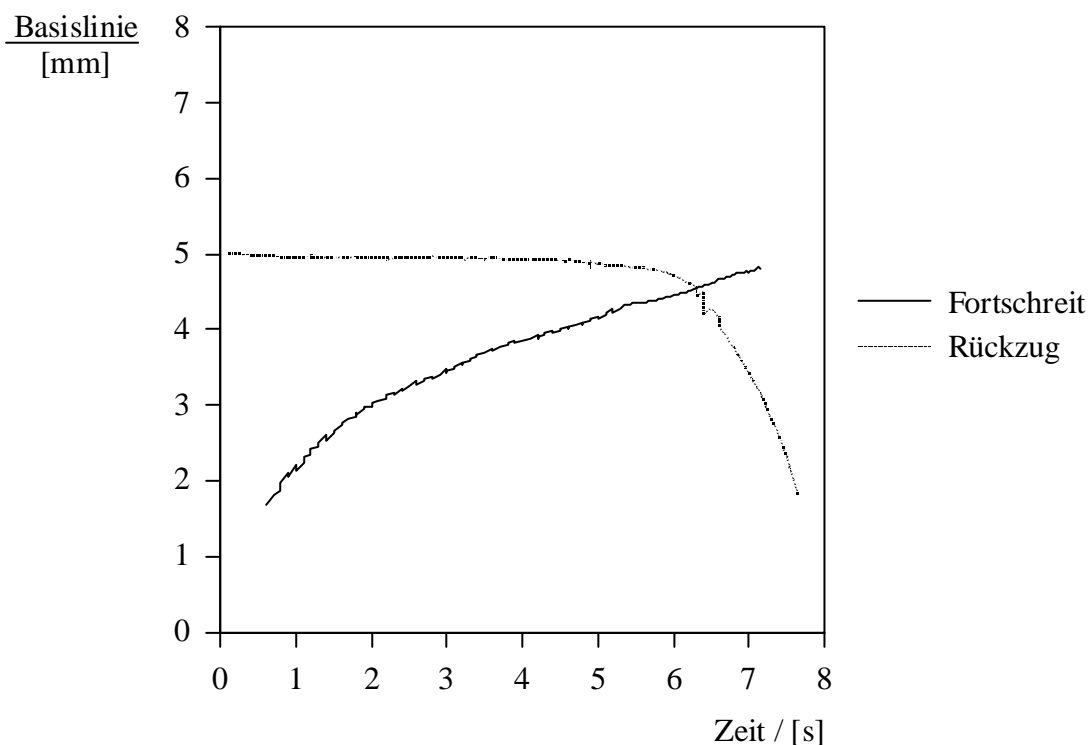


Abb. 5-24. Zu- und Abnahme der Basislinie mit der Zeit bei der Messung der Fortschritt- und Rückzugswinkel.

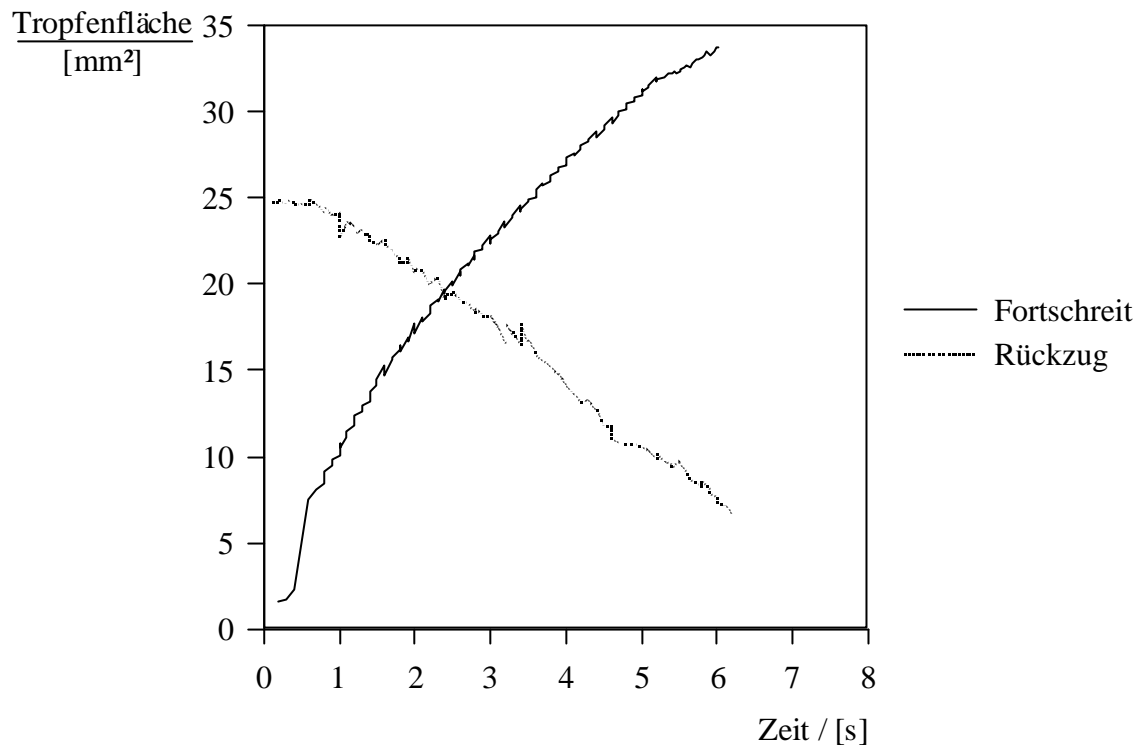


Abb. 5-25. Zu- und Abnahme der Tropfenfläche mit der Zeit bei der Messung der Fortschreit- und Rückzugswinkel.

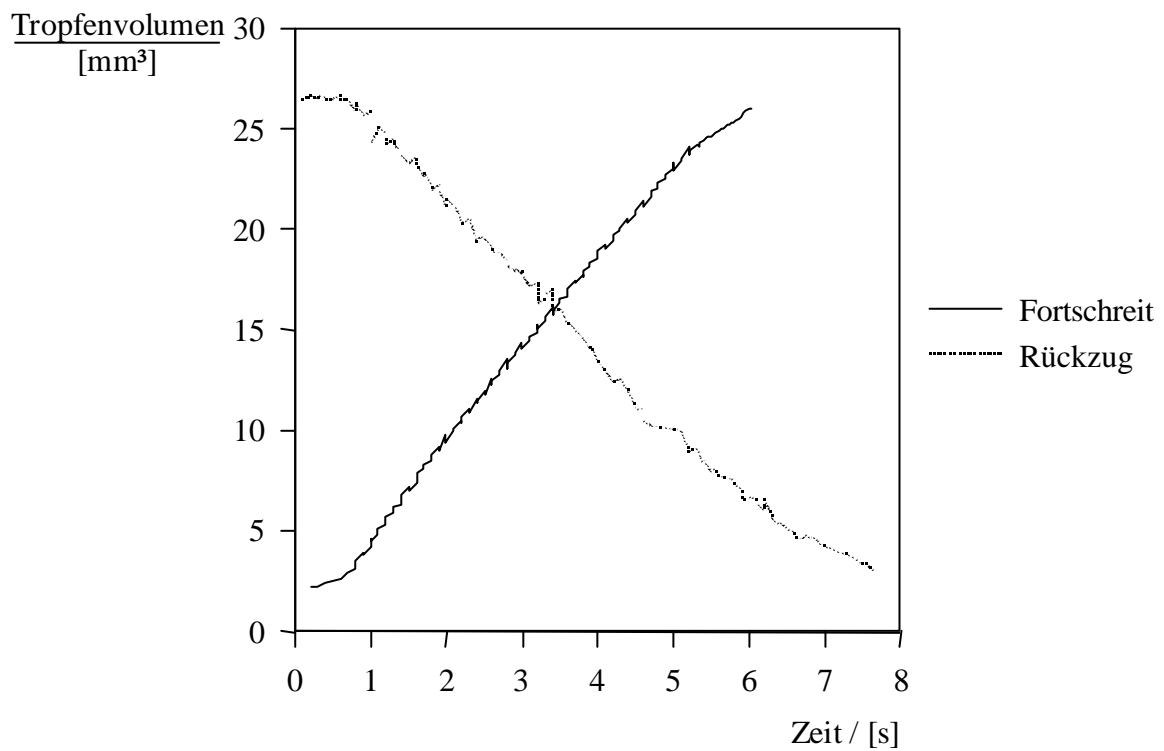


Abb. 5-26. Zunahme des Tropfenvolumens durch Zudosierung der Meßflüssigkeit in Abhängigkeit von der Zeit bei der Messung des Fortschreitwinkels.

In den Abb. 5-24 bis 5-26 sind die zeitlichen Veränderungen der Tropfengeometrie bei den dynamischen Messungen dargestellt. Man erkennt, daß bei der Messung der Fortschrittswinkel die Basislinie, Tropfenfläche und das Tropfenvolumen kontinuierlich mit der Zeit zunehmen. Da die Zudosierung der Meßlösung durch eine lineare Dosierungsfunktion erfolgte, ist der Zusammenhang der drei Größen mit der Zeit ebenfalls nahezu linear. Kleine Abweichungen und Sprünge sind in der Rauigkeit der Membran und in Heterogenitäten der Oberfläche begründet.

Die Entnahme von Meßflüssigkeit aus dem Tropfen bei der Messung der Rückzugswinkel führt zu einer Abnahme der Basislinie, der Tropfenfläche und des Tropfenvolumens. Die zeitliche Abhängigkeit dieser Größen ist ebenfalls nahezu linear. Nur bei der Basislinie verhält es sich etwas anders. Diese verkürzt sich zu Beginn der Flüssigkeitsentnahme nur minimal, um dann ab einem Schwellwert des Tropfenvolumens sehr schnell abzunehmen. Eine Erklärung dafür ist, daß auf der benetzten Oberfläche ein Flüssigkeitsfilm aufgrund von Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der Meßflüssigkeit erhalten bleibt, solange das Volumen des Tropfens ausreicht, um diese Fläche zu benetzen. Wird das Volumen zu klein, so zieht sich der Flüssigkeitstropfen zusammen.

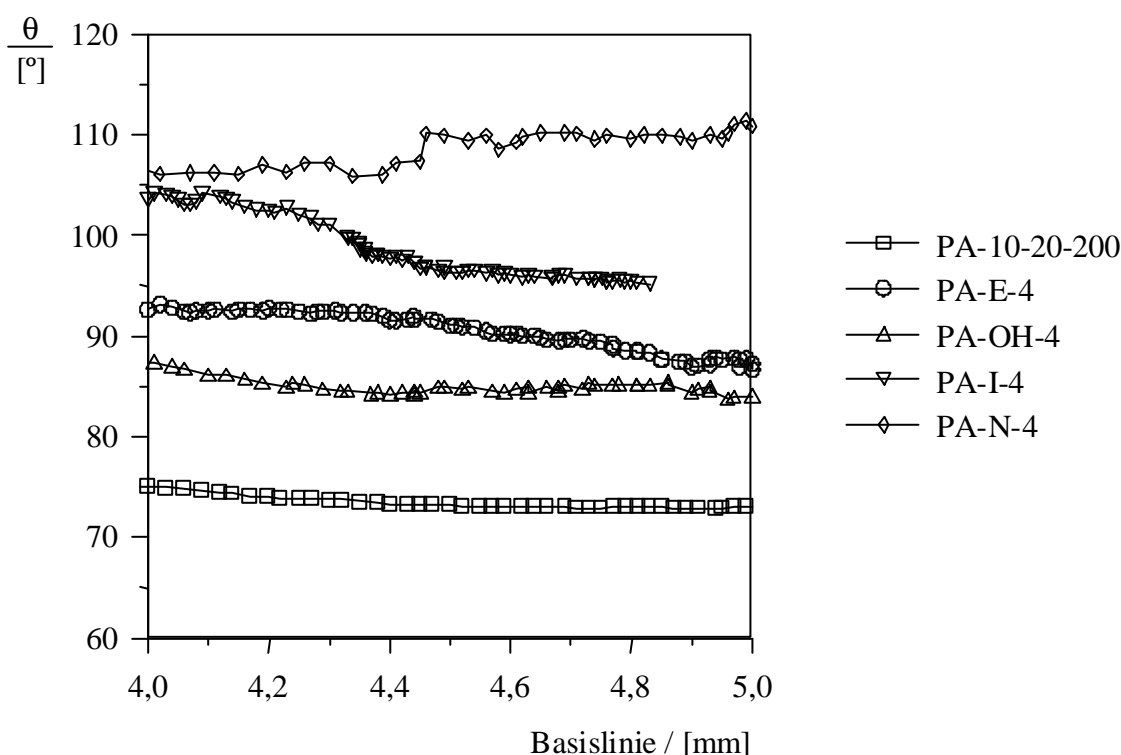


Abb. 5-27. Fortschrittswinkel für modifizierte und unmodifizierte Polyamidmembranen mit einem Pfpfungsgrad von 4%, gemessen nach der Methode des aufliegenden Tropfens.

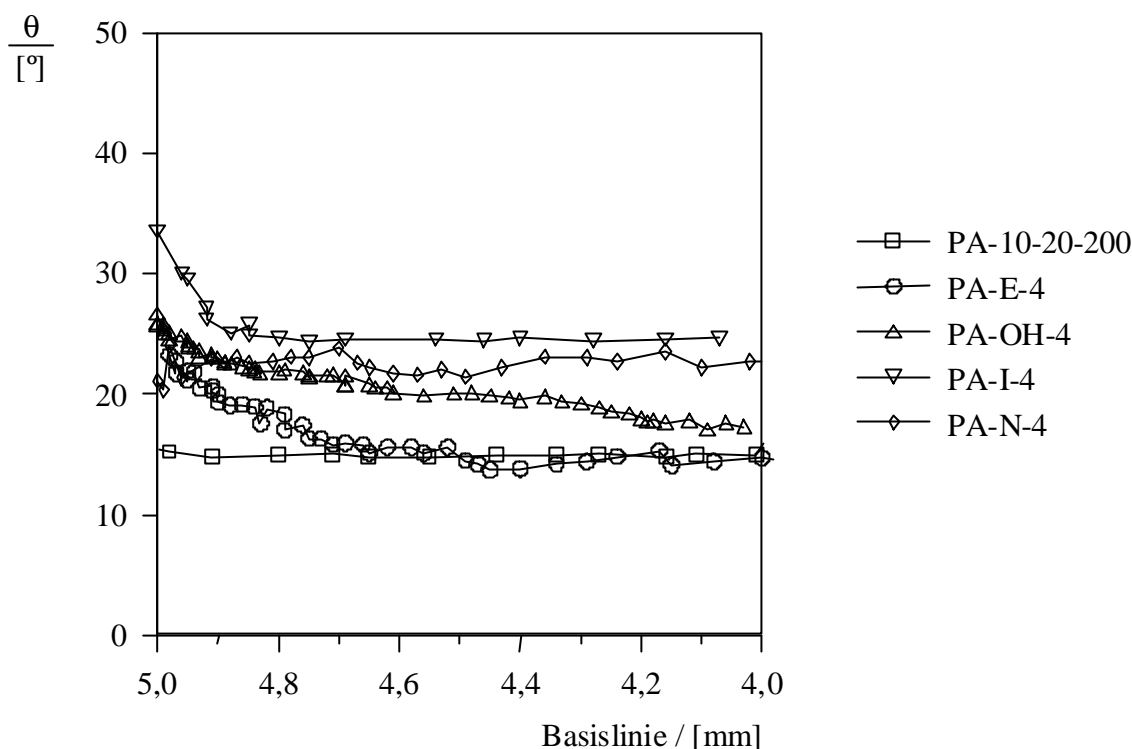


Abb. 5-28. Rückzugswinkel für modifizierte und unmodifizierte Polyamidmembranen mit einem Pfropfungsgrad von 4%, gemessen nach der Methode des aufliegenden Tropfens.

Die Abb. 5-27 und 5-28 zeigen die Fortschritt- bzw. Rückzugswinkel der modifizierten und unmodifizierten Membranen in Abhängigkeit von der Basislinie. Diese Auftragung wurde gewählt, um die Tropfengrößenabhängigkeit der Kontaktwinkel zu minimieren /48/. Bei kleineren Basislinien wird die Krümmung der Dreiphasen-Linie größer, und der Einfluß der Linienspannung nimmt zu. Bei einer Basislinienlänge im Bereich zwischen 4 und 5 mm spielt die Linienspannung nur noch eine untergeordnete Rolle, und man erkennt, daß die Kontaktwinkel nahezu konstant sind. Die Fortschrittswinkel, die man bei einer kontinuierlichen Tropfenvergrößerung erhält, die auch in Tab. 5-6 aufgeführt sind, liegen zwischen 74,5 und 110,2°. Die Rückzugswinkel, die durch kontinuierliche Tropfenvolumenverringerung entstehen und die Gebiete höherer freier Oberflächenenergien reflektieren, sind mit 14,9 bis 25,7° um ca. 60 bis 85° kleiner als die Fortschrittswinkel, welche die niedrigeren Energiezustände der Festkörperoberfläche widerspiegeln /94/. Die Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel bezeichnet man als Hysterese. Hauptgründe für diese Erscheinung sind die Oberflächenrauigkeit und Heterogenitäten bei realen Festkörpern /95/.

Tab. 5-6. Fortschritt- und Rückzugswinkel von modifizierten und unmodifizierten Polyamidmembranen, gemessen nach der *Sessile-drop*-Methode mit Wassertropfen.

| Membran      | Fortschreitwinkel [°] | Rückzugswinkel [°] | Hysterese [°] |
|--------------|-----------------------|--------------------|---------------|
| PA-10-20-200 | 74,5                  | 15,1               | 59,4          |
| PA-E-4       | 89,3                  | 14,9               | 74,4          |
| PA-OH-4      | 85,5                  | 18,6               | 66,9          |
| PA-I-4       | 96,5                  | 25,7               | 70,8          |
| PA-N-4       | 110,2                 | 22,2               | 88,0          |

### 5.5.3 Bestimmung der freien Oberflächenenergie

Die Bestimmung der Oberflächenenergien erfolgte nach den Methoden von WU, OWENS-WENDT-KAELBE, FOWKES und der *Equation of State* mit der geräteeigenen Software des Kontaktwinkelmeßgerätes. Als Testflüssigkeiten wurden Wasser, Oktan und Hexan eingesetzt. Die Oberflächenspannungen der Testflüssigkeiten wurden ebenfalls mit dem video-gestützten Kontaktwinkelmeßgerät nach der *Pendant-drop*-Methode bestimmt. Die Berechnung der Oberflächenspannungen erfolgte über Tropfenkonturanalyse und Anpassung an die LAPLACE-Gleichung. Die Ergebnisse sind in Tab. 5-7 aufgeführt und stellen Mittelwerte aus je 50 vermessenen Tropfen dar.

Tab. 5-7. Berechnete Oberflächenspannung der genutzten Flüssigkeiten.

| Flüssigkeit | Oberflächenspannung [mN m <sup>-1</sup> ] |
|-------------|---|
| Wasser      | 72,75 ± 0,3                               |
| Oktan       | 21,41 ± 0,2                               |
| Hexan       | 18,30 ± 0,3                               |

Um den Einfluß der Porengrößen auf die freie Oberflächenenergie von Membranen zu klären, wurden Messungen an unmodifizierten Polyamidmembranen unterschiedlicher Porenradien durchgeführt. Bei der Membranherstellung wurde als einziger Parameter die Verweilzeit der ausgezogenen Polymerfilme an der Luft vor der Fällung im Wasserbad variiert. Neben den Kontaktwinkeln wurde die Dicke der Membranen gemessen. Die Mem-

brandicke, die in Tab. 5-8 für die verschiedenen Membranen aufgelistet ist, korreliert nach MÜLLER /96/ mit dem Wassergehalt der Membran. Dieser ist wiederum für den Transport durch UF-Membranen entscheidend. Abnehmender Wassergehalt der Membran geht mit einer Verringerung der Porenradien und einer Erhöhung der Porosität einher und führt im Extremfall zu dichten Membranen. Makroskopisch zeigt sich die Verringerung des Wassergehalts in einer Veränderung der Membranstruktur. Man erkennt einen Übergang von einer anfänglich schwammartigen Struktur mit großen Hohlräumen in der Stützschrift in eine dichte folienartige Struktur, bei der nur noch geringe Unterschiede zwischen trennaktiver Schicht und Stützschrift bestehen. Optisch unterscheiden sich die Membranen ebenfalls. Membranen, bei denen das Lösungsmittel durch Vakuumtrocknung bei 100 °C entfernt wurde, sind transparent. Alle anderen sind ausnahmslos weiß und undurchsichtig.

Tab. 5-8. Membrandicke von Polyamidmembranen mit unterschiedlicher Porosität.

| Membran         | Membrandicke [ $\mu\text{m}$ ] | Wassergehalt [% (g/g)] |
|-----------------|--------------------------------|------------------------|
| PA-10-20-200    | $232 \pm 10$                   | $76,1 \pm 0,3$         |
| PA-30-20-200    | $188 \pm 11$                   | $75,9 \pm 0,4$         |
| PA-60-20-200    | $184 \pm 4$                    | $75,8 \pm 0,3$         |
| PA-150-20-200   | $178 \pm 5$                    | $75,7 \pm 0,2$         |
| PA-300-20-200   | $163 \pm 6$                    | $74,9 \pm 0,4$         |
| PA-600-20-200   | $145 \pm 4$                    | $73,7 \pm 0,3$         |
| PA-1800-100-200 | $66 \pm 2$                     | $32,9 \pm 0,3$         |

In Tab. 5-9 fällt auf, daß keine stetige Zunahme der Kontaktwinkel mit Abnahme der Porenradien und zunehmender Rauigkeit erhalten wurde. NYSTRÖM et al. fanden diesen Zusammenhang bei Membranen, deren trennaktive Schichten aus aromatischen Polyamiden bestand /57/. Eine Abnahme der Kontaktwinkel mit steigenden Porenradien, von der auch GEKAS et al. für PSU-Membranen berichten /97/, konnte nur für dichte Membranen und für die mit den größten Porenradien bestätigt werden. Im Bereich zwischen diesen Extremfällen schwanken die Werte, so daß man daraus schließen könnte, daß die Porengröße keinen direkten Einfluß auf die Kontaktwinkel ausübten. Dies liegt, wie später in einer kraftfeldmikroskopischen Aufnahme zu sehen ist, an den Heterogenitäten der Membranen und an Oberflächendefekten, die zum Teil herstellungsbedingt sind. Da aber die Voraussetzung

für eine exakte Kontaktwinkelbestimmung eine ideale Oberfläche ist, haben solche Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit einen großen Einfluß auf die Kontaktwinkel. Abweichungen in den Kontaktwinkeln einer Membran von bis zu  $9,4^\circ$  sind die Folge.

Tab. 5-9. Statische Kontaktwinkel für Polyamidmembranen mit unterschiedlicher Porosität, gemessen nach der *Captive-bubble*-Methode für die Systeme Luft/Wasser/Membran, Oktan/Wasser/Membran und Hexan/Wasser/Membran.

| Membran         | $\theta_{\text{Wasser}} [^\circ]$ | $\theta_{\text{Oktan}} [^\circ]$ | $\theta_{\text{Hexan}} [^\circ]$ |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| PA-10-20-200    | $35,0 \pm 2,1$                    | $58,5 \pm 2,1$                   | $42,9 \pm 1,1$                   |
| PA-30-20-200    | $40,3 \pm 2,2$                    | $59,8 \pm 1,9$                   | $61,8 \pm 2,5$                   |
| PA-60-20-200    | $39,0 \pm 4,5$                    | $53,5 \pm 1,7$                   | $60,5 \pm 0,9$                   |
| PA-150-20-200   | $36,1 \pm 4,7$                    | $56,7 \pm 2,3$                   | $44,5 \pm 3,3$                   |
| PA-300-20-200   | $43,6 \pm 2,3$                    | $55,3 \pm 2,4$                   | $57,6 \pm 1,6$                   |
| PA-600-20-200   | $45,6 \pm 2,5$                    | $59,8 \pm 1,2$                   | $62,7 \pm 1,0$                   |
| PA-1800-100-200 | $56,1 \pm 4,9$                    | $70,9 \pm 1,3$                   | $75,2 \pm 2,4$                   |

Tab. 5-10 liefert die aus den Kontaktwinkeln nach den verschiedenen Methoden berechneten Werte für die freie Oberflächenenergie der unmodifizierten Membranen. Nur die Berechnungsmethode *Equation of State* zeigt einen gewissen Zusammenhang zwischen der freien Oberflächenenergie und der Porengröße. Bei den anderen Berechnungsmethoden wird kein einheitlicher Gang in den Werten erhalten. Allerdings gehen bei diesen Berechnungsmethoden neben den gemessenen Kontaktwinkeln nicht nur die reinen Oberflächenspannungen der Meßflüssigkeiten ein, sondern es werden die polaren und dispersen Anteile berücksichtigt. Bedenkt man aber, daß Meßflüssigkeiten trotz unterschiedlicher Polarität bei gleicher Oberflächenspannung gleiche Kontaktwinkel liefern [69], so ist zu überdenken, ob die freie Oberflächenenergie von mehr als der Oberflächenspannung der Meßflüssigkeiten und den Kontaktwinkeln abhängig ist.

Betrachtet man die Werte für die dichte Membran PA-1800-100-200, so fällt auf, daß die freie Oberflächenenergie um etwa  $7 \text{ mN m}^{-1}$  unter denen der anderen Membranen liegt. Von der Größenordnung her liegt sie im Bereich der für die modifizierten Membranen ermittelten Werte (Tab. 5-12), die aus den in Tab. 5-11 aufgeführten Kontaktwinkeln berechnet wurden.

Tab. 5-10. Freie Oberflächenenergie von unmodifizierten Polyamidmembranen mit unterschiedlicher Porosität.

| Membran         | $\gamma_s^{\text{Wu}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] | $\gamma_s^{\text{Equation of State}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] | $\gamma_s^{\text{Owens, Wendt, Kaelbe}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] | $\gamma_s^{\text{Fowkes}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] |
|-----------------|---|--|---|---|
| PA-10-20-200    | 65,4<br>dis: 14,1<br>pol: 51,3                  | 62,1   | 62,6<br>dis: 13,9<br>pol: 48,7                                    | dis: 47,4   |
| PA-30-20-200    | 59,9<br>dis: 13,6<br>pol: 46,3                  | 60,4   | 58,3<br>dis: 13,7<br>pol: 44,6                                    | dis: 50,4   |
| PA-60-20-200    | 65,6<br>dis: 12,8<br>pol: 52,8                  | 61,1   | 62,4<br>dis: 11,9<br>pol: 50,5                                    | dis: 45,4   |
| PA-150-20-200   | 64,9<br>dis: 13,7<br>pol: 51,21                 | 61,4   | 62,0<br>dis: 13,2<br>pol: 48,8                                    | dis: 47,0   |
| PA-300-20-200   | 59,1<br>dis: 12,9<br>pol: 46,2                  | 57,4   | 56,4<br>dis: 12,1<br>pol: 44,3                                    | dis: 42,9   |
| PA-600-20-200   | 59,7<br>dis: 11,9<br>pol: 47,8                  | 57,1   | 56,6<br>dis: 11,0<br>pol: 45,6                                    | dis: 41,4   |
| PA-1800-100-200 | 50,5<br>dis: 9,7<br>pol: 40,8                   | 50,2   | 47,0<br>dis: 8,4<br>pol: 38,6                                     | dis: 33,2   |

Die dichte Membran besitzt aufgrund der langen Verweilzeit eine homogenere Oberfläche mit einer verminderten mittleren Rauigkeit. Die größeren Kontaktwinkel sowie die niedrigeren freien Oberflächenenergien lassen sich damit erklären, daß eine zunehmende Rauigkeit der Oberfläche den gleichen Einfluß auf die Kontaktwinkel ausübt, wie eine Zunahme der Porenradien /47/.

Erstaunlich ist nur, daß man bei dem System Oktan/Wasser/Membran keinen Trend erkennen kann. Normalerweise hätte man, da Oktan keine polaren Anteile an der Flüssigkeitsoberflächenspannung besitzt, die kleinsten Kontaktwinkel für die hydrophobste Membran erwartet. Dieses wären nach den Randwinkelmessungen mit dem System Luft/Wasser/Membran die PA-E- bzw. PA-N-Membranen. Aber beide zeigen eher größere Randwinkel ähnlich der hydrophilen PA-Membran. Im Gegensatz dazu stehen die Randwinkel, die mit dem System Hexan/Wasser/Luft erhalten wurden und die den erwarteten Werten entsprechen, also maximale Randwinkel bei den hydrophilsten Materialien.



Tab. 5-11. Statische Kontaktwinkel für modifizierte und unmodifizierte Polyamidmembranen, gemessen nach der *Captive-bubble*-Methode für die Systeme Luft/Wasser/Membran, Octan/Wasser/Membran und Hexan/Wasser/Membran.

| Membran      | $\theta_{\text{Wasser}} [^\circ]$ | $\theta_{\text{Oktan}} [^\circ]$ | $\theta_{\text{Hexan}} [^\circ]$ |
|--------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| PA-10-20-200 | $35,0 \pm 2,1$                    | $58,5 \pm 2,1$                   | $42,9 \pm 1,1$                   |
| PA-E-3       | $46,2 \pm 3,0$                    | $58,3 \pm 1,8$                   | $54,6 \pm 2,7$                   |
| PA-OH-3      | $40,6 \pm 1,7$                    | $29,0 \pm 0,6$                   | $52,1 \pm 0,9$                   |
| PA-I-3       | $42,3 \pm 3,3$                    | $33,8 \pm 4,2$                   | $50,1 \pm 3,8$                   |
| PA-N-3       | $47,8 \pm 2,0$                    | $53,3 \pm 2,9$                   | $58,2 \pm 3,1$                   |

Tab. 5-12. Freie Oberflächenenergie von unmodifizierten und modifizierten Polyamidmembranen mit einem Pfropfungsgrad von 2%.

| Membran      | $\gamma_s^{\text{Wu}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] | $\gamma_s^{\text{Equation of State}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] | $\gamma_s^{\text{Owens, Wendt, Kaelbe}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] | $\gamma_s^{\text{Fowkes}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] |
|--------------|---|--|---|---|
| PA-10-20-200 | 65,4<br>dis: 14,1<br>pol: 51,3                  | 62,1   | 62,6<br>dis: 13,9<br>pol: 48,7                                    | dis: 47,4   |
| PA-E-3       | 53,1<br>dis: 15,5<br>pol: 37,6                  | 54,8   | 51,1<br>dis: 15,4<br>pol: 35,7                                    | dis: 63,9   |
| PA-OH-3      | 57,4<br>dis: 19,1<br>pol: 38,3                  | 59,0   | 56,3<br>dis: 19,0<br>pol: 37,3                                    | dis: 70,1   |
| PA-I-3       | 56,6<br>dis: 16,5<br>pol: 40,1                  | 57,6   | 55,0<br>dis: 16,2<br>pol: 38,8                                    | dis: 66,0   |
| PA-N-3       | 54,5<br>dis: 19,8<br>pol: 34,7                  | 52,0   | 52,6<br>dis: 21,2<br>pol: 31,4                                    | dis: 48,1   |

Vergleicht man die freien Oberflächenenergien der einzelnen Membrantypen, so stellt man sehr große Diskrepanzen zwischen den einzelnen Berechnungsmethoden fest. Nimmt man zum Beispiel die Methode nach FOWKES, so erhält man Unterschiede gegenüber allen anderen Verfahren von bis zu 12,7 mN m<sup>-1</sup>. Die Methoden nach WU, OWENS-WENDT-KAELBE und der *Equation of State* zeigen dagegen eine relativ gute Übereinstimmung und liefern ähnliche Werte, die maximal um 2,7 mN m<sup>-1</sup> voneinander abweichen.

Die *Equation of state* gibt dabei den gleichen Trend wie die Kontaktwinkelmessung am System Luft/Wasser/Membran wieder. Diese Kontaktwinkel, die als Maß für die Hydrophilie einer Festkörperoberfläche gelten, korrelieren mit den freien Oberflächenenergien. Kleine Kontaktwinkel haben höhere Oberflächenenergien zur Folge und umgekehrt.

Betrachtet man die Randwinkeldaten für einen dichten Poly-Glycidylmethacrylatfilm (Tab. 5-13), so fällt besonders auf, daß die Randwinkel, die die verschiedenen Meßflüssigkeiten auf der Oberfläche bilden, relativ groß sind. Im Vergleich zu den modifizierten Membranoberflächen liegt der Randwinkel Luft/Wasser/Membran oberhalb der hydrophobsten Membran. Aus dem Unterschied zwischen den Kontaktwinkeln von Poly-GylMA und der PA-E-Membran könnte man schließen, daß keine vollständige Bedeckung der Oberfläche erreicht wurde. Betrachtet man aber die Zunahme der Kontaktwinkel mit Abnahme der Porenradien bei den unmodifizierten PA-Membranen, so kann man den Unterschied ebenfalls mit diesem Zusammenhang erklären.

Tab. 5-13. Statische Kontaktwinkel für Poly-Glycidylmethacrylat, gemessen nach der *Captive-bubble*-Methode für die Systeme Luft/Wasser/Poly-GylMA, Octan/Wasser/Poly-GylMA und Hexan/Wasser/Poly-GylMA.

|            | $\theta_{\text{Wasser}} [^\circ]$ | $\theta_{\text{Oktan}} [^\circ]$ | $\theta_{\text{Hexan}} [^\circ]$ |
|------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Poly-GylMA | $55,8 \pm 3,0$                    | $79,7 \pm 0,4$                   | $79,1 \pm 0,8$                   |

Die freie Oberflächenenergie von Poly-GylMA, die in Tab. 5-14 aufgeführt ist, ist gegenüber denen der modifizierten Membranen niedriger. Sie bestätigt somit die Korrelation zwischen abnehmender Hydrophilie und abnehmender freier Oberflächenenergie.

Tab. 5-14. Freie Oberflächenenergie von Poly-Glycidylmethacrylat.

|            | $\gamma_s^{\text{Wu}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] | $\gamma_s^{\text{Equation of State}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] | $\gamma_s^{\text{Owens, Wendt, Kaelble}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] | $\gamma_s^{\text{Fowkes}}$<br>[mN m <sup>-1</sup> ] |
|------------|---|--|--|---|
| Poly-GylMA | 52,3<br>dis: 8,5<br>pol: 43,8                   | 50,4   | 48,5<br>dis: 7,0<br>pol: 41,5                                      | dis: 31,6   |

## 5.6 Kraftfeldmikroskopie

Alle Membranproben für die kraftfeldmikroskopischen Untersuchungen wurden zum besseren Vergleich der Ergebnisse aus einem Polymerfilm hergestellt. Diese wurden zuvor nach den im experimentellen Teil beschriebenen Verfahren modifiziert. Alle Messungen erfolgten mit dem Kraftfeldmikroskop NanoScope IIIa im *contact mode* unter Wasser mit einem kommerziellen Silizium-*cantilever*. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Gerätesoftware (Version 4.22), die Daten für die mittlere Rauigkeit liefern.

Die Rastergrößen bei den AFM-Aufnahmen waren 1·1, 5·5, 25·25, 50·50, 100·100 und 140·140  $\mu\text{m}$ . Für jede Rastergröße wurde von jeder Membran eine Aufnahme der Oberflächentopologie erstellt und die Rauigkeitswerte wurden berechnet. Exemplarisch sollen in den Abbildungen 5-29 bis 5-33 die Topologien der Membranen gezeigt werden. Um die erhaltenen Aufnahmen besser vergleichen zu können, wurde für die modifizierten Membranen eine Bildgröße von 50·50  $\mu\text{m}$  und für die PA-Membran eine Rastergröße von 140·140  $\mu\text{m}$  ausgewählt.

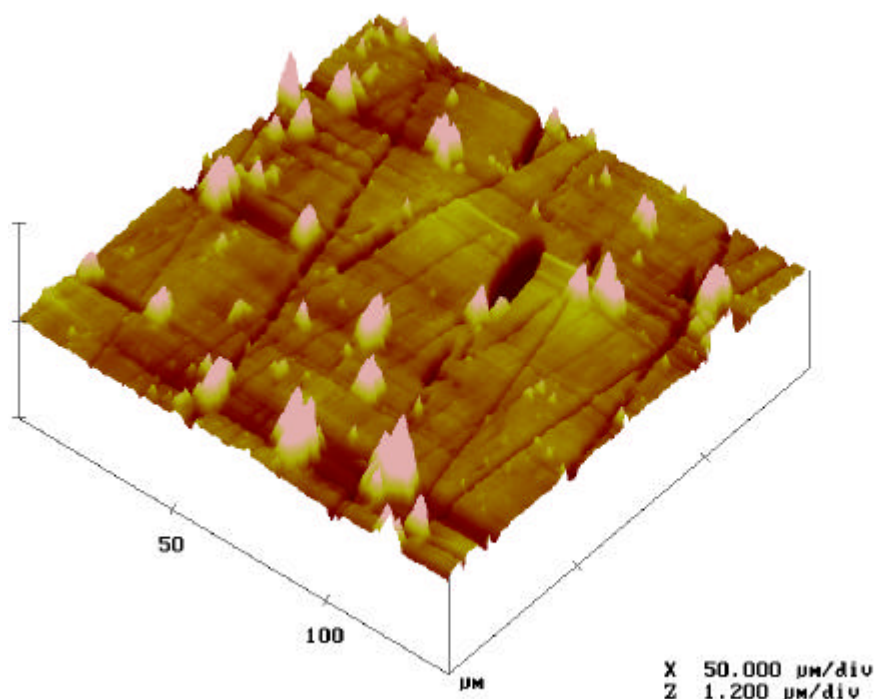


Abb. 5-29. AFM-Aufnahme einer PA-Membran, Rastergröße 140·140  $\mu\text{m}$ .

In Abb. 5-29 erkennt man Herstellungspuren. Man sieht die Zugrichtung der Rakel beim Ausziehen des Polymerfilms auf der AFM-Aufnahme von oben rechts nach unten links. Die unmodifizierte Membran weist eine große Oberflächenrauigkeit auf. Die Poren besitzen eher elliptische Öffnungen. Die ermittelte mittlere Rauigkeit beträgt, wie Tab. 5-15 zu entnehmen ist, ca. 45 nm. Andere nicht dargestellte Bereiche der Membran wiesen allerdings noch höhere Werte für die mittlere Rauigkeit auf. Die aus der Membran herausragenden Defekte können zum Teil auf Staubpartikel, die bei der Herstellung der Membran in den Polymerfilm eingeschlossen wurden, zurückgeführt werden. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre, daß aufgrund der geringen Verweilzeit an der Luft nach dem Ausziehen des Polymerfilms nicht genügend Zeit zum Ausheilen von Fehlstellen ist und diese nach dem Eintauchen ins Fällbad fixiert werden.

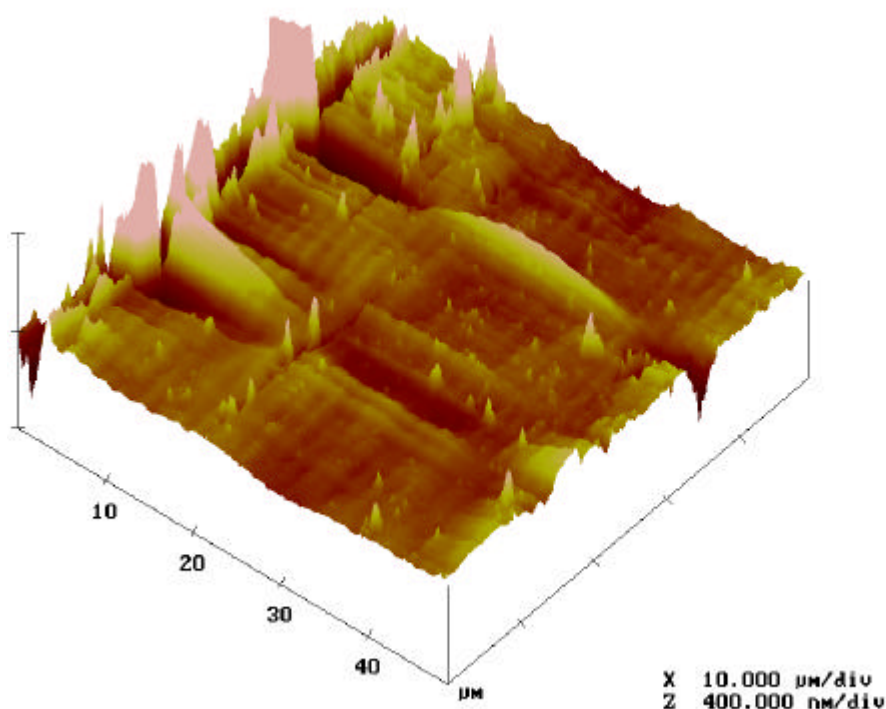


Abb. 5-30. AFM-Aufnahme einer PA-E-Membran, Rastergröße 50  $\mu\text{m}$ ·50  $\mu\text{m}$ .

Abb. 5-30 zeigt, daß durch die Pfropfcopolymerisation von GylMA auf die Oberfläche der N-chlorierten PA-Membran Oberflächendefekte zum Teil verdeckt werden. Die Zugrichtung der Rakel ist nicht mehr festzustellen. Trotzdem sind weiterhin große Domänen unterschiedlicher Rauigkeit zu finden. Auf der linken Seite findet man eine starke Erhebung

gegenüber der restlichen Membranoberfläche. Die mittlere Rauigkeit für diesen Bildausschnitt liegt aber mit 32 nm immer noch unter denen der PA-Membran.

Bei den bestimmten mittleren Rauigkeiten darf man allerdings nicht davon ausgehen, daß es sich hierbei um Absolutwerte handelt. Wie später noch näher erläutert wird, variieren die Werte stark mit unterschiedlicher Bildgröße.

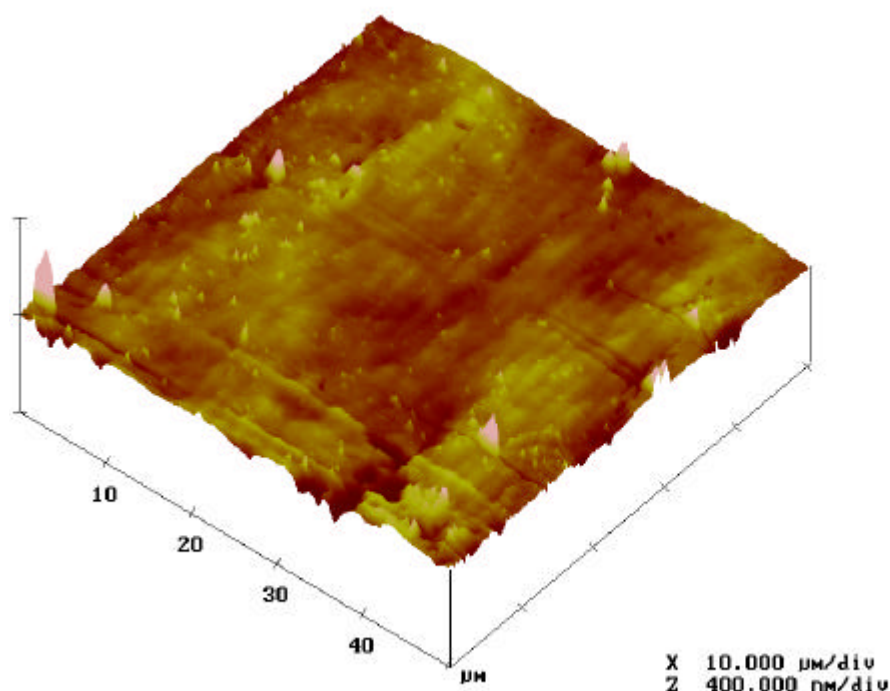


Abb. 5-31. AFM-Aufnahme einer PA-OH-Membran, Rastergröße 50 µm·50 µm.

Aus Abb. 5-31 kann man entnehmen, daß die Hydrolyse der Epoxy-Gruppen der aufgepfropften Seitenketten zu einer Homogenisierung der Oberfläche führt. Es sind kaum sprunghafte Veränderungen festzustellen, was sich auch in der geringen mittleren Rauigkeit von 10 nm widerspiegelt. Dieses ist die geringste Rauigkeit, die bei allen Proben dieser Bildgröße gefunden wurde. Bedenkt man, daß, wie schon gesagt, alle Proben aus einem Membranstück gefertigt wurden, so muß man annehmen, daß es durch diese Derivatisierung zu einer erheblichen Veränderung der Membranoberfläche gekommen ist. Zu erklären ist dieses wohl am ehesten mit einer starken Hydratisierung der Hydroxy-Gruppen unter den Meßbedingungen. Wahrscheinlich richten sich die Seitengruppen büstenähnlich auf und bilden eine neue Oberfläche. Da sich die Enden der Seitenketten aufgrund thermischer Bewegung nicht fest fixiert an einem Punkt der Oberfläche aufhalten, werden sicherlich kleinere Unebenheiten in der Oberfläche optisch ausgeglichen. Betrachtet man die mit

Taurin umgesetzte Membran in Abb. 5-32, so erkennt man hier wieder eine ähnlich glatte Membranoberfläche wie bei der PA-OH-Membran. Die chemische Modifizierung und die thermische Belastung bei der Derivatisierung ist bei dieser Aufnahme nicht zu erkennen. Allerdings ist auch zu berücksichtigen, daß selbst bei einer 100%-igen Ausbeute bei der Umsetzung der Epoxy-Gruppen mit Taurin die Spaltung des Epoxy-Ringes zu gleichen Teilen Hydroxy-Gruppen liefert. Werden allerdings bei einer Reaktion nur 10% der Epoxy-Gruppen umgesetzt, führt die anschließende Hydrolyse der nicht umgesetzten Epoxy-Gruppen zu einem Anteil der Hydroxy-Gruppen von 95%.

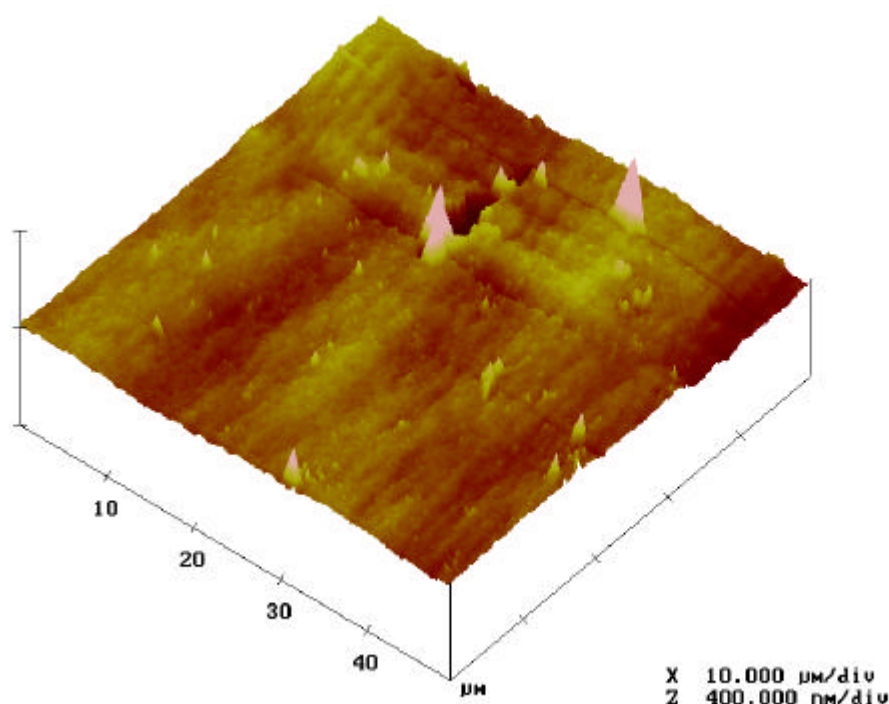


Abb. 5-32. AFM-Aufnahme einer PA-T-Membran, Rastergröße 50 μm·50 μm.

Dadurch wäre bei der Annahme geringer Ausbeuten bei der Umsetzung zu schwach sauren Ionenaustauschermembranen der Anteil der an der Oberfläche befindlichen Festladungen verschwindend gering. Festladungen verändern die Quellbarkeit des Materials aufgrund von besserer Hydratisierbarkeit des Polymermaterials. Da aber auch die in großer Überzahl vorhandenen OH-Gruppen zu einem Aufquellen führen, sind die wenigen eingebrachten Festladungen unter Umständen nicht zu visualisieren. Man kann die Veränderung der Oberfläche nur erkennen, wenn es zu unterschiedlichem Quellen kommt oder aber die Festladungen mit der Cantileverspitze des AFM in Wechselwirkung treten. Dies sollte aber gerade bei dieser Meßmethode nicht der Fall sein. Bei Messungen an trockenen

Membranproben führten die Wechselwirkungen dagegen häufig zu nicht interpretierbaren Ergebnissen oder zu Fehlmessungen. Vollständig ausschließen kann man diese Wechselwirkungen aber nicht. Vermutlich würden sie sich in einer Veränderung der mittleren Rauigkeit widerspiegeln. Genau diesen Effekt stellt man auch bei der mit Taurin umgesetzten Membran fest. Bei dem dargestellten Bildausschnitt liegen die Werte mit 12 nm zwar nur unwesentlich über denen der PA-OH-Membranen, bei den größeren Bildausschnitten liegen die mittleren Rauigkeiten allerdings mit ca. 100 nm mit Faktor 3 über denen der PA-OH-Membran. Daß Ladungen auf der Membranoberfläche vorhanden sind, konnte durch elektrokinetische Untersuchungen bewiesen werden. Der Anteil ist nicht groß, führt aber doch zu einer Verschiebung des IEP.

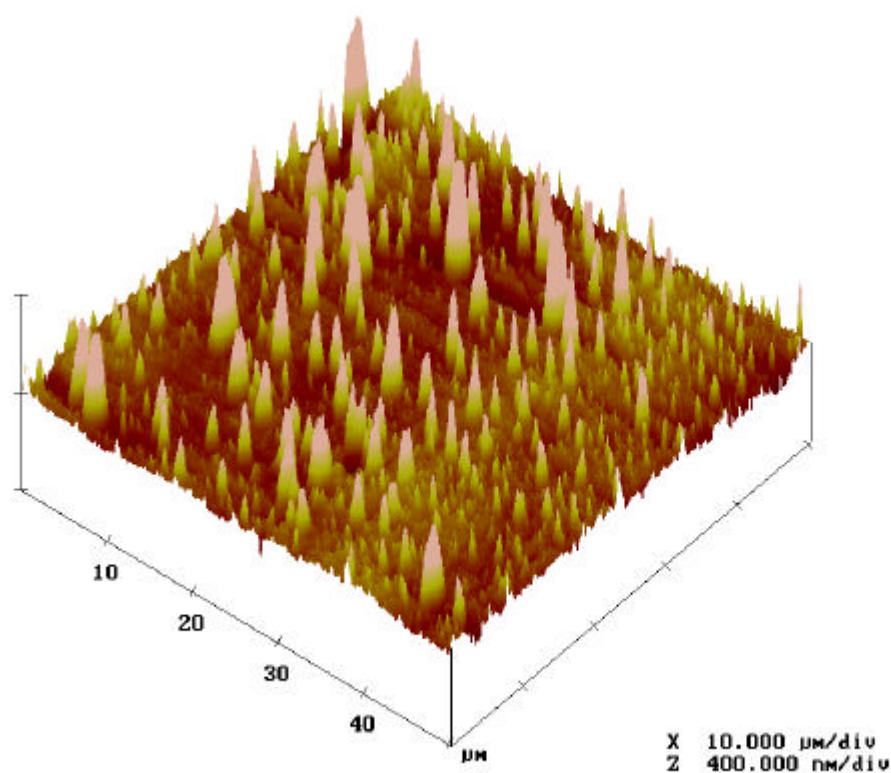


Abb. 5-33. AFM-Aufnahme einer PA-N-Membran, Rastergröße 50 μm·50 μm.

In Abb. 5-33 sieht man dagegen deutlich die durch Umsetzung mit TMA/HCl eingeführten positiven Festladungen, die zu einer ausgeprägten Oberflächentopologie, ähnlich einem Nadelkissen, führt. Man erkennt eine Vielzahl von Erhebungen, die relativ homogen über die gesamte Oberfläche verteilt sind. Wenn man davon ausgeht, daß die Erhebungen auf der Oberfläche den Auswirkungen der Festladungen entsprechen, so kann man aus dem Vergleich der beiden AFM-Aufnahmen der PA-N- und PA-T-Membran schließen, daß die

Umsetzung zur basischen Ionenaustauschermembran bei RT mit höheren Umsätzen und homogener verläuft als die phasentransferkatalysierte Reaktion mit Taurin bei 65 °C. Die Inhomogenitäten bei der PA-T-Membran können aber auch leicht erklärt werden. Bei der Reaktion bei 65 °C bilden sich sehr schnell Wasserdampfblasen an der Oberfläche der Membran, die eine Reaktion der Epoxy-Gruppen fast unmöglich machen, da die Reaktion aufgrund der schlechten Löslichkeit des Poly-GylMA nur unter Phasentransferkatalyse abläuft. Die Wasserdampfblasen aber verhindern diese Reaktion und decken immer einen gewissen Teil der Membranoberfläche ab. Diesem versucht man zwar durch leichtes Rühren und langen Reaktionszeiten entgegenzuwirken, kann aber nicht ausschließen, daß ganze Domänen auf der Oberfläche nicht abreagieren. Abhilfe durch stärkeres Rühren, bei dem die Wasserdampfblasen von der Oberfläche abgeschüttelt werden, ist nicht möglich, da durch mechanische Einwirkung des Rührers die Membran schnell Schaden nimmt.

Bei der Bewertung der mittleren Rauigkeiten, Tab. 5-15, muß man allerdings berücksichtigen, daß die für alle abgescannten Bildgrößen berechneten Rauigkeitsdaten keine Absolutwerte darstellen, sondern nur den abgerasterten Bereich wiedergeben. Man erkennt, daß die einzelnen Werte einer Probe relativ stark voneinander abweichen können.

Tab. 5-15. Rauigkeitswerte  $R_a$  (mittlere Rauigkeit in nm) für Proben von modifizierten und unmodifizierten PA-Membranen.

| Proben | Bildgröße in $\mu\text{m} \cdot \mu\text{m}$ |        |         |         |         |         |
|--------|--|--------|---------|---------|---------|---------|
|        | 1·1  | 5·5    | 25·25   | 50·50   | 100·100 | 140·140 |
| PA     | 14,555                                       | 14,269 | 144,360 | 113,280 | 47,610  | 44,472  |
| PA-E   | 1,137  | 2,492  | 13,410  | 31,968  | 27,154  | 66,146  |
| PA-OH  | 2,455  | 2,480  | 4,945   | 9,955   | 28,831  | 31,967  |
| PA-T   | 2,231  | 3,886  | 6,727   | 11,669  | 106,240 | 99,862  |
| PA-N   | 2,239  | 10,309 | 20,449  | 28,199  | 45,055  | 47,018  |

Trägt man die Rauigkeitsdaten gegen die Kantenlänge der abgescannten Bildgröße auf, Abb. 5-34, so wird es noch um einiges deutlicher, daß man aus AFM-Aufnahmen keine Absolutwerte erhält. Nur zwei dieser Kurven, die für die PA-OH- und die PA-N-Membran, zeigen ein Plateau, so daß man davon ausgehen kann, die mittlere Rauigkeit für die gesamte Membranprobe ermittelt zu haben. Man bestimmt bei diesen Probengrößen mit maximalen Kantenlängen der quadratischen Proben von 140  $\mu\text{m}$  demnach nur einen Trend, der nur unter der Voraussetzung eines wesentlich größeren Scanbereichs auch die tatsäch-



liche Oberflächenrauigkeit widerspiegelt. Die starken Schwankungen sind durch das Treffen von Domänen zu erklären. Die großen Abweichungen bei der PA-Membran bei den Kantenlängen von 25 und 50  $\mu\text{m}$  beruhen vermutlich auf bei der Herstellung der Membran erzeugte Defekte, wie eingeschlossene Luftblasen oder andere Einschlüsse. Außerdem sind, wie schon erwähnt, bei der PA-Membran die Spuren der Membranherstellung noch deutlich zu erkennen.

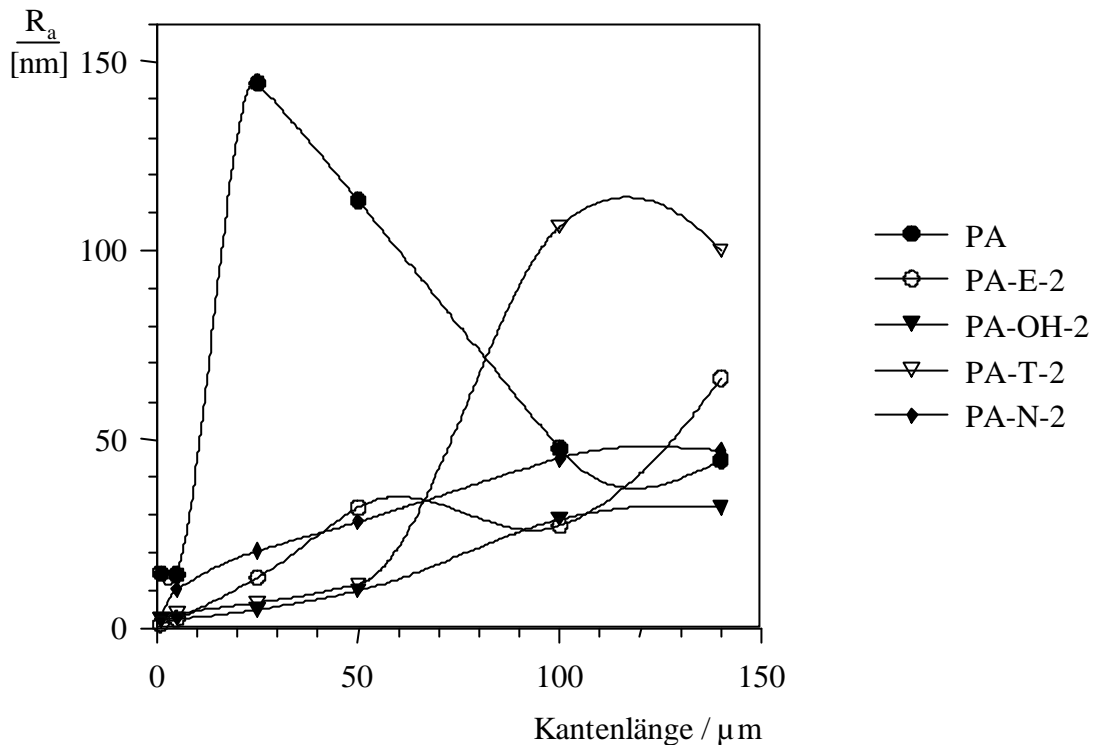


Abb. 5-34. Rauigkeitswerte der untersuchten Membranen in Abhängigkeit der quadratischen Probenfläche.

Kurvenverläufe für relativ ebene Oberflächen findet man bei den PA-OH- und PA-N-Membranen und eventuell noch bei der PA-E-Membran. Hier wurden keine Ausreißer festgestellt, die für das Auftreffen von Domänen mit starken Abweichungen von der übrigen Oberflächenbeschaffenheit üblich sind. Die Oberflächen sind demnach, so weit man diesen Schluß aus den Daten ziehen will, homogener als die der PA- und PA-T-Membranen. Sie weisen die geringsten Oberflächenrauigkeiten auf, obwohl, wie gerade festgestellt wurde, bei der PA-N-Membran eine ausgeprägte Oberflächenstruktur vorhanden ist.

## 6 Abschließende Betrachtungen

Nach Kenntnis aller Ergebnisse soll nun die Aussagekraft der einzelnen Oberflächencharakterisierungsmethoden erläutert werden. Jede Methode für sich liefert mehr oder minder wichtige Informationen über die Oberflächeneigenschaften von Membranen. Betrachtet man die elektrokinetische Charakterisierung, so kann man sagen, daß durch die unterschiedlichen Meßmethoden zwar sichergestellt werden konnte, daß die einzelnen Modifizierungsreaktionen erfolgreich waren. Allerdings muß man bedenken, daß Durchströmungsmessungen bei „Mehrschichtenmembranen“, von denen man bei den mit Glycidylmethacrylat gepfropften und anschließend modifizierten Membranen sprechen kann, nicht unbedingt eine Aussage über die Oberfläche der Membran liefern. Das Strömungspotential, das über die gesamte Membran gemessen wird und bei dem die Poren als ein Kapillarbündel aufgefaßt werden, unterscheidet hierbei nicht zwischen der zugrundeliegenden Polyamidmembran und der modifizierten bzw. unmodifizierten Poly-Glycidylmethacrylat-Schicht. Vielmehr stellt dieser Wert einen Mittelwert für die beiden Schichten dar. Außerdem muß noch der Einfluß der Abnahme der Porenradien durch die Pfropfcopolymerisation und die anschließende Derivatisierung der eingeführten Epoxy-Gruppen berücksichtigt werden. Alle diese Faktoren lassen bei der Interpretation allenfalls die Angabe eines Trends zu. Für eine exakte Beschreibung der Oberflächeneigenschaften dieses Membrantyps ist sie allerdings nur bedingt geeignet.

Abhilfe sollten die Überströmmessungen des Strömungspotentials schaffen. Sie liefern eindeutige Aussagen über die Oberflächenladung. Unterschiedliche Porenradien und Porositäten spielen bei dieser Art der elektrokinetischen Charakterisierung keine Rolle. Leider wurde aber für die modifizierten Membranen keine Änderungen in den Potentialen mit steigenden Pfropfungsgraden gemessen. Ein Grund hierfür kann nur die Ausbildung einer kammähnlichen Struktur bei der Pfropfung der Seitenketten mit technisch interessanten Pfropfungsgraden  $< 10\%$  auf das bestehende Polymergerüst sein. Bei gleicher Reaktions-temperatur, Initiator- und Monomerkonzentration ändert sich die Zahl der aufgepfropften Seitenketten nicht wesentlich, nur die Länge der Polymerkette nimmt zu. Da bei der Überströmmessung nur die Festladungen an den Enden der Polymerketten erfaßt werden, erhält man keine Aussage über die Gesamtheit der eingebrachten Ladungen.

Ein weiteres Problem ist, daß bei geringen Ausbeuten bei den unterschiedlichen Umsetzungen nur die isoelektrischen Punkte, die man aus der Auftragung Zetapotential gegen

pH-Wert erhält, voneinander differieren. Die Anzahl der Festladungen reicht nicht aus, um die theoretischen Potentialverläufe aus Abb. 6-1 zu erhalten.

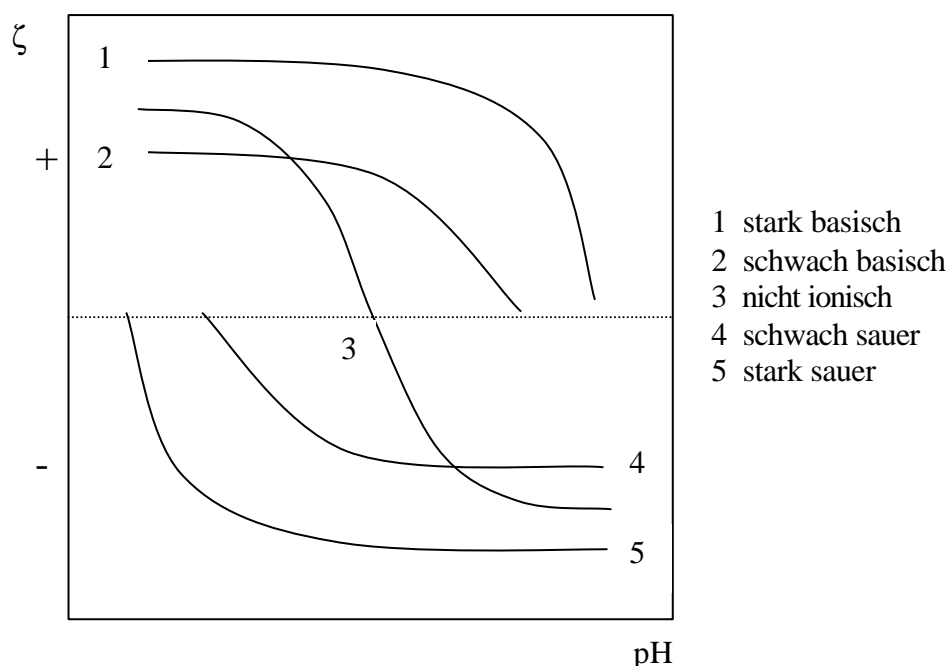


Abb. 6-1. Schematische Darstellung der Zetapotentialverläufe in Abhängigkeit vom pH-Wert für verschiedene Oberflächen.

Beispielsweise zeigen die positiv geladenen PA-N-Membranen, die erwartungsgemäß ein positives Potential im gesamten gemessenen pH-Wert-Bereich aufweisen sollten, einen Potentialverlauf, der einer Mischung der beiden Kurventypen 2 und 3 entspricht. Die Kurvenverläufe der anderen Membrantypen ähneln einander und selbst die Absolutwerte weichen nur wenig voneinander ab. Sie unterscheiden sich nur durch den Punkt der Umladung, der sich durch positive Festladungen zu höheren und durch negative Festladungen zu niedrigeren pH-Werten verschiebt.

Kontaktwinkelmessungen an Membranen haben sich in der Forschung etabliert. Man erhält Informationen über das Benetzungsverhalten und kann freie Oberflächenenergien bestimmen. Aber auch hier fällt es schwer, bei dem untersuchten Membransystem konkrete Aussagen zu machen. Bei den heterogen modifizierten Membranen weichen die erhaltenen Meßergebnisse für ein und dieselbe Membran stark voneinander ab. Die schlechte Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse macht es fast unmöglich, mehr als einen gewissen Trend aufzuzeigen. Abweichungen von  $\pm 3,8^\circ$  bei Kontaktwinkeln lassen es kaum zu, Abschätzungen über die veränderte Hydrophilie von modifizierten Membranen zu machen, wenn die Kontaktwinkel Luft/Wasser/Membran für alle Membrantypen zwischen  $40,8$  bis  $46,3^\circ$

variieren. Unterschiedliche Pflopfungsgrade sind durch die Streuung der Meßergebnisse nicht zu erkennen. Hierbei muß man allerdings mehrere Faktoren berücksichtigen. Einerseits führt die schon bei der elektrokinetischen Charakterisierung erwähnte Problematik, daß bei kammähnlichen Strukturen nur die äußere Oberfläche untersucht wird und die Länge der Ketten in gewissen Grenzen unberücksichtigt bleibt, zu keiner merklichen Veränderung der Festladung der äußeren Oberfläche mit steigenden Pflopfungsgraden. Andererseits erfolgt eine Verringerung der Porenradien mit steigendem Pflopfungsgrad. Dies führt zu einer Zunahme der Kontaktwinkel. Selbst bei einer Zunahme der Festladungen auf der äußeren Oberfläche, die eine Steigerung der Hydrophilie und damit eine Verbesserung der Oberflächenbenetzung zur Folge hätte, wäre der zweite Effekt gegenläufig und würde die steigende Benetzungstendenz kompensieren.

Weiterhin ist der nicht zu überprüfende Grad des Reaktionsumsatzes bei der Derivatisierung der Epoxy-Gruppen ein Problem. Geht man von einer quantitativen Umsetzung aus, so erfolgt die Spaltung des Epoxy-Ringes unter Einführung zweier funktioneller Gruppen an benachbarten C-Atomen. Das eine C-Atom erhält dabei die gewünschte funktionelle Gruppe, das andere wird mit OH-Gruppen funktionalisiert. Erfolgt aber die Umsetzung nur mit einer Ausbeute von 10%, bedeutet das nach einer anschließenden Hydrolyse der nicht umgesetzten Epoxy-Gruppen eine Ausbeute von 5% der gewünschten Funktionalisierung und 95% OH-Gruppen. Die große Zahl der Hydroxy-Gruppen auf der Oberfläche beeinflußt durch Wechselwirkungen der OH-Gruppen mit Wasser ebenfalls die Hydrophilie. So konnte das relativ hydrophobe Polymer PSU durch Pflopfocopolymerisation von Hydroxyethylmethacrylat, das nur Hydroxy-Gruppen als funktionelle Gruppen enthält, hydrophilisiert werden, obwohl durch die Oberflächenmodifizierung keine Festladungen auf die Oberfläche gebracht wurden /17/.

Kraftfeldmikroskopische Aufnahmen stellen ein probates Mittel zur Darstellung von Oberflächentopologien dar und liefern Aussagen über die mittlere Rauigkeit der Festkörperoberflächen. Wie sich aber gezeigt hat, reichen die abgescannten Bereiche bei den untersuchten Membranen nicht aus, um genauere Aussagen über die Homogenität der Oberfläche und die mittlere Rauigkeit zu treffen. Ein Zusammenhang zwischen der Abnahme der Kontaktwinkelhysterese, der Differenz zwischen Fortschreit- und Rückzugswinkel und einer abnehmenden mittleren Rauigkeit der Membranoberflächen konnte nicht festgestellt werden.

Da man aus den Kontaktwinkeln und den Zetapotentialen eine gewisse Aussage über die Hydrophilie der Membranoberfläche erhält, wurde in der Literatur versucht, einen Zusam-

menhang zwischen diesen beiden Charakterisierungsmethoden zu finden. Laut JACOBASCH et al. erhält man aus elektrokinetischen Messungen den besten Aufschluß über die Hydrophilie, wenn man das Zetapotential in Abhängigkeit der Konzentration der Elektrolyt-Lösung bestimmt. Das maximale Potential  $\zeta_{\max}$  gibt dabei den Grad der Hydrophilie wieder. Eine Abnahme von  $\zeta_{\max}$  bedeutet eine Steigerung der Hydrophilie. Bei der Auftragung der  $\zeta_{\max}$ -Werte gegen  $\cos \theta$  konnte eine lineare Korrelation für verschiedene Polymere, wie Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polytetrafluorethylen (PTFE), gefunden werden /98/.

Der Versuch, diesen Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der elektrokinetischen Charakterisierung und der Kontaktwinkelmessung zu bestätigen, wurde aufgrund der starken Abweichungen in den Kontaktwinkeln für die einzelnen Membranen unterlassen. Abweichungen von bis zu  $7,6^\circ$  bei einer Membran bedeuten bei einem Kontaktwinkelbereich von  $35$  bis  $46,3^\circ$ , in dem die Kontaktwinkel Luft/Wasser/Membran von allen Membranen lagen, einen Fehler in den  $\cos \theta$ -Werten von 45%.

Als zweiter Ansatzpunkt für eine mögliche Korrelation werden die nach VAN OSS et al. aus Kontaktwinkeldaten und Oberflächenspannungsdaten /65, 69/ und die aus Zetapotentialwerten /94, 99/ berechneten Säure-Base-Parametern gesehen. Sie liefern allerdings keinen generellen Zusammenhang, wie Jacobasch et al. anhand verschiedener Polymere zeigte /100/. Hierzu ist anzumerken, daß NEUMANN et al., wie schon erwähnt, die Berechnung der Säure-Base-Parameter nach VAN OSS anzweifeln /70/. Weiterhin wird bei der Bestimmung der  $pK_A$ - und  $pK_B$ -Werte aus den elektrokinetischen Potentialen angenommen, daß die Änderung des Zetapotentials mit variiertem pH-Wert ausschließlich auf die Änderung der Anzahl dissoziierter Gruppen zurückzuführen ist. Dies bedeutet aber die Ausbildung eines Plateaus der  $\zeta$ -pH-Kurve für die vollständige Dissoziation der funktionellen Gruppen. Bei der elektrokinetischen Charakterisierung wurden allerdings nur in den seltensten Fällen diese Plateaus gefunden, so daß auch auf die Berechnung der Dissoziationskonstanten und Adsorptionspotentiale verzichtet wurde.

## 7 Ausblick

Membranen aus technisch bereits genutzten Polymeren herzustellen und diese heterogen auf Trennaufgaben „maßzuschneidern“, bietet gegenüber homogenen Reaktionen, bei denen häufig Polymere ohne filmbildende Eigenschaften erhalten werden, den Vorteil, daß immer mehr oder minder stabile Membranen gewonnen werden. Nachteilig ist allerdings, daß die anschließenden Derivatisierungen die Membranen chemisch und thermisch so stark belasten, daß die Flußleistungen darunter leiden. Ziele weiterer Arbeiten sollten daher in einer direkten Funktionalisierung der Ausgangsmembran liegen, wodurch weitere Reaktionsschritte unter für Membranen drastischen Reaktionsbedingungen entfallen. Als Ausgangspunkt könnte man die Arbeiten von ULBRICHT, GODJEVARGOVA und BUCHENSKA sehen, die eine Oberflächenmodifikation von PAN- und PSU-Membranen durch Pfropfpolymerisation mit verschiedenen Acrylaten und Methacrylaten /16, 17, 18/ bzw. von PA-Membranen mit den verschiedensten reaktiven Vinylverbindungen und Methacrylaten durchführten /101, 102, 103/.

Nachdem die Oberflächenstruktur durch AFM-Aufnahmen bisher nur unzureichend charakterisiert wurde, wäre es wünschenswert, dieses in der Zukunft zu machen und dabei auch den abgescannten Bereich zu vergrößern, um eine bessere Aussage über die mittlere Oberflächenrauigkeit und eventuell vorhandene Domänen zu erhalten. Weiterhin sollten kraftfeldmikroskopische Aufnahmen dazu genutzt werden, die Herstellungsbedingungen der Membranen mit dem Ziel homogenerer Oberflächen zu optimieren. Von Interesse wären auch höher aufgelöste Aufnahmen, aus denen man Aussagen über die Anzahl und die Länge der Seitenketten erhalten könnte. PSFM-Aufnahmen (**P**neumatic **S**canning **F**orce **M**icroscopy) könnten Aufschlüsse über die Veränderung der Struktur durch die Modifizierung der Membranen geben /104/. Zusätzlich erhält man aus diesen Aufnahmen die Abmessungen von Poren.

Homogenere Oberflächen sind auch die Grundlage für genauere Meßergebnisse und die Reproduzierbarkeit bei der Kontaktwinkelbestimmung. Dadurch sollten auch Untersuchungen zum *fouling*-Verhalten der Membranen mittels Kontaktwinkelmessung möglich sein. Durch Bestimmung der Randwinkel Membran/Humanserumalbumin-Lösung/Blase für verschiedene Testflüssigkeiten und die Variation der HSA-Konzentration könnte die Veränderung der freien Oberflächenenergie durch Adsorption von HSA ermittelt werden. Dabei müssen natürlich die Veränderungen der Oberflächenspannung der HSA-Lösung mit Variation der HSA-Konzentration berücksichtigt werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- /1/ E. Staude: *Membranen und Membranprozesse*. 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1992.
- /2/ R. Rautenbach und R. Albrecht: *Membrantrennverfahren, Ultrafiltration und Umkehrosmose*. Salle und Sauerländer, Frankfurt, Aarau 1981.
- /3/ E. Staude, A. Schmidt-Steffen und J. Passlack: „Polymere synthetische Membranen und ihre chemische Modifizierung“. In: *Technische Membranen in der Biotechnologie*. GBF Monograph. 9, VCH Verlag, Weinheim 1986.
- /4/ S. Loeb und S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.* **38** (1962) 117.
- /5/ E. Hinke und E. Staude, *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991) 2951.
- /6/ J. Hosch und E. Staude, *J. Membr. Sci.* **121** (1996) 71.
- /7/ D. Möckel, E. Staude und M. D. Guiver, *J. Membr. Sci.* **158** (1999) 63.
- /8/ A. Nabe, E. Staude und G. Belfort, *J. Membr. Sci.* **133** (1997) 57.
- /9/ A. Schmidt-Steffen und E. Staude, *Biotechnol. Bioeng.* **39** (1992) 725.
- /10/ S. Kelly, W. Opong und A. Zydney, *J. Membr. Sci.* **80** (1993) 175.
- /11/ M. Meireles, P. Aimar und V. Sanchez, *Biotechnol. Bioeng.* **38** (1991) 528.
- /12/ M. Campbell, R. Water, R. McLoughlin und C. Knowles, *J. Membr. Sci.* **78** (1993) 35.
- /13/ Römpp: *Chemie Lexikon*, Band 3, 10. völlig überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1997.
- /14/ D. Möckel, Dissertation, Universität GH Essen, 1998.
- /15/ C. Liko, Diplomarbeit, Universität GH Essen, 1996.
- /16/ M. Ulbricht, H. Matuschewski, A. Oechel und H.-G. Hicke, *J. Membr. Sci.* **115** (1996) 31.
- /17/ M. Ulbricht und G. Belfort, *J. Membr. Sci.* **111** (1996) 193.
- /18/ M. Ulbricht, K. Richau und H. Kamusewitz, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **138** (1998) 353.
- /19/ H.-D. Dörfler: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. 1. Auflage, VCH Verlag, Weinheim 1994.

- /20/ J. Ulbricht: *Grundlagen der Synthese von Polymeren*. 2. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg 1992.
- /21/ G. Bouillon, *Faserforsch. Textiltech.* **21** (1970) 348.
- /22/ G. Bouillon, *Faserforsch. Textiltech.* **22** (1971) 34.
- /23/ H.-H. Ulrich, *Faserforsch. Textiltech.* **22** (1971) 501.
- /24/ H.-H. Ulrich, *Faserforsch. Textiltech.* **22** (1971) 566.
- /25/ W. H. A. Kashani, M. H. George und J. A. Barrie, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **15** (1977) 363.
- /26/ W. H. A. Kashani, J. A. Barrie und M. H. George, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **16** (1978) 533.
- /27/ B. Eppenschied und R. C. Schulz, *Polym. Bull.* **5** (1981) 489.
- /28/ J. Hosch, Diplomarbeit, Universität GH Essen, 1991.
- /29/ K. H. Phung und R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* **180** (1979) 1825.
- /30/ D. Nußbaumer, W. Demmer, H.-H. Hörl, D. Melzner, K. To Vinh, A. Weiss und E. Wünn, „*Entwicklung von oberflächenmodifizierten Porenmembranen aus synthetischen Polymeren*“, Abschlußbericht an das BMFT, 1992.
- /31/ R. C. Schulz, *Makromol. Chem. Suppl.* **13** (1985) 123.
- /32/ K. Hahn und R. C. Schulz, *Angew. Makromol. Chem.* **50** (1976) 53.
- /33/ F. Svec und J. Katal, *Faserforsch. Textiltech.* **29** (1978) 477.
- /34/ W. Koros, Y. Ma und T. Shimidzu, *Pure and Appl. Chem.* **68** (1996) 1479.
- /35/ H. H. Schwarz, D. Fanter, E. Bossin, D. Paul und B. Schilling, *Chem. Tech.* **34** (1982) 243.
- /36/ A. S. Michaels, *Sep. Sci. Technol.* **15** (1980) 1305.
- /37/ P. Aimar, M. Meireles und V. Sanchez, *J. Membr. Sci.* **54** (1990) 321.
- /38/ H. Helmholtz, *Annalen der Physik und Chemie Neue Folge* **7** (1879) 337.
- /39/ G. Gouy, *J. Phys.* **9** (1910) 457.
- /40/ D. Chapman, *Phil. Mag.* **25** (1913) 475.
- /41/ O. Stern, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **30** (1924) 508.
- /42/ J. O'M. Bockris und A. K. N. Reddy: *Modern Electrochemistry*, Volume 2, Plenum Press, New York 1970.



- /43/ J. M. V. Smoluchowski, *Phys. Z.* **6** (1905) 530.
- /44/ F. Fairbrother und H. Mastin, *J. Chem. Soc.* **125** (1924) 2319.
- /45/ G. Schmid, *J. Membr. Sci.* **150** (1998) 151.
- /46/ R. Van Wagenen und J. Andrade, *J. Colloid Interface Sci.* **76** (1980) 305.
- /47/ K. Grundke und H.-J. Jacobasch, *Metalloberfläche* **49** (1995) 275.
- /48/ A. Amirfazli, D. Chatain und A. W. Neumann, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **142** (1998) 183.
- /49/ D. Li, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **116** (1996) 1.
- /50/ A. Marmur, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **136** (1998) 209.
- /51/ Y. Rotenberg, L. Boruvka und A. W. Neumann, *J. Colloid Int. Sci.* **93** (1983) 169.
- /52/ P. Chen, D. Li, L. Boruvka, Y. Rotenberg und A. W. Neumann, *Colloid Surf.* **43** (1990) 151.
- /53/ P. Chen und A. W. Neumann, *Colloid Surf.* **62** (1992) 297.
- /54/ M. Pasandideh-Fard, P. Chen, J. Mostaghimi und A. W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* **63** (1996) 151.
- /55/ P. Chen, S. S. Susnar, M. Pasandideh-Fard, J. Mostaghimi und A. W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* **63** (1996) 179.
- /56/ O. I. del Rio, D. Y. Kwok, R. Wu, J. M. Alvarez und A. W. Neumann, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **143** (1998) 197.
- /57/ L. Palacio, J. I. Calvo, P. Prádanos, A. Hernández, P. Väisänen und M. Nyström, *J. Membr. Sci.* **152** (1999) 189.
- /58/ A. Marmur, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **116** (1996) 55.
- /59/ S. Lahooti, O. I. del Rio, P. Cheng und A. W. Neumann, Axisymmetric drop shape analysis (ADSA), In: A. W. Neumann, J. K. Spelt (Eds.): *Applied Surface Thermodynamics*. Marcel Dekker, New York 1996.
- /60/ D. Li, E. Moy und A. W. Neumann, *Langmuir* **6** (1990) 888.
- /61/ D. K. Owens und R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13** (1969) 1741.
- /62/ D. H. Kaelble: *Physical Chemistry of Adhesion*. Wiley-Interscience, New York 1971.
- /63/ S. Wu: *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Dekker, New York 1982.
- /64/ F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.* **12** (1964) 40.

- /65/ C. J. van Oss, M. K. Chaudhury und R. J. Good, *Chem. Rev.* **188** (1988) 927.
- /66/ J. K. Spelt und D. Li, The equation of state approach to interfacial tensions, In: A. W. Neumann und J. K. Spelt (Eds.): *Applied Surface Thermodynamics*. Marcel Dekker, New York 1996.
- /67/ K. Grundke, T. Bogumil, T. Gietzelt, H.-J. Jacobasch, D. Y. Kwok und A. W. Neumann, *Progr. Colloid. Polym. Sci.* **101** (1996) 58.
- /68/ D. Y. Kwok, R. Lin, M. Mui und A. W. Neumann, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **116** (1996) 63.
- /69/ C. J. van Oss, R. J. Good und M. K. Chaudhury, *Langmuir* **4** (1988) 884.
- /70/ D. Y. Kwok, C. N. C. Lam, A. Li, A. Leung, R. Wu, E. Mok und A. W. Neumann, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **142** (1998) 219.
- /71/ G. Binning, C. F. Quate und C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
- /72/ J. Vienken, M. Diamantoglou, C. Hahn, H. Kamusewitz und D. Paul, *Artif. Organs* **19** (1995) 398.
- /73/ P. Prádanos, M. L. Rodriguez, J. J. Calvo, A. Hernández, F. Terejina und J. A. de Saja, *J. Membr. Sci.* **117** (1996) 291.
- /74/ J. Hosch, Dissertation, Universität GH Essen, 1994.
- /75/ A. E. Poornanandhan, P. Rajalingham und G. Radhakrishnan, *Polymer* **34** (1993) 1485.
- /76/ H. K. Hall Jr., *J. Org. Chem.* **29** (1964) 3539.
- /77/ W. Demmer, H. H. Hörl, A. Weiss und D. Nußbaumer, BMFT, Zusammentreffen über *Material Research*, Hamburg 1990.
- /78/ S. Paul und B. Ranby, *Macromol.* **9** (1976) 337.
- /79/ D. Möckel, E. Staude, M. Dal-Cin, K. Darcovich und M. D. Guiver, *J. Membr. Sci.* **145** (1998) 211.
- /80/ M. Boerner, H.-J. Jacobasch, F. Simon, N. Churaev, I. Sergeeva und V. Sobolev, *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **85** (1994) 9.
- /81/ J. R. Chen, T. Wakida, *J. Appl. Polym. Sci.* **63** (1997) 1733.
- /82/ J. J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 1, No. 4, 1972.
- /83/ H. J. Busscher, *Colloids and Surfaces* **9** (1984) 319.

- /84/ K. F. Gebhardt: *Grundlagen der physikalischen Chemie von Grenzflächen und Methoden zur Bestimmung grenzflächenenergetischer Größen*. FHG IGB, Stuttgart 1982.
- /85/ W. Rabel, *Farbe und Lacke* **77** (1971) 997.
- /86/ H. M. Teeter und E. W. Bell, In: *Organic Syntheses*. Wiley and Sons, Col. Vol. 4, New York 1963.
- /87/ R. L. Goldsmith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **10** (1971) 113.
- /88/ J. K. Leypoldt, *J. Membr. Sci.* **31** (1987) 289.
- /89/ M. Nyström, M. Lindström und E. Matthiasson, *Colloids Surf.* **36** (1989) 297.
- /90/ M. Nyström, A. Pihlajamäki und N. Ehsani, *J. Membr. Sci.* **87** (1994) 211.
- /91/ G. Schmid und H. Schwarz, *Z. Elektrochem.* **56** (1952) 35.
- /92/ J. Passlack, Dissertation, Universität GH Essen, 1985.
- /93/ E. Staude und J. Passlack, *J. Membr. Sci.* **28** (1986) 209.
- /94/ K. Grundke und H.-J. Jacobasch, *Farbe und Lacke* **98** (1992) 934.
- /95/ W. Zhang, M. Wahlgren und B. Sivik, *Desalination* **72** (1989) 263.
- /96/ W. F. Müller, Dissertation, Universität GH Essen, 1980.
- /97/ V. Gekas, G. Trägårdh und B. Hallström, *Ultrafiltration membrane performance fundamentals*, The Swedish Foundation for Membrane Technology, Lund University, Sweden 1993.
- /98/ H.-J. Jacobasch, K. Grundke, S. Schneider und F. Simon, *J. Adhesion* **48** (1995) 57.
- /99/ H.-J. Jacobasch, K. Grundke und C. Werner, *Das Papier* **12** (1995) 740.
- /100/ K. Grundke, H.-J. Jacobasch, F. Simon und S. Schneider, *J. Adhesion Sci. Technol.* **Vol. 9, No. 3** (1995) 327.
- /101/ T. Godjevargova, *J. Appl. Polym. Sci.* **61** (1996) 343.
- /102/ J. Buchenska, *J. Appl. Polym. Sci.* **58** (1995) 1901.
- /103/ J. Buchenska, *J. Appl. Polym. Sci.* **60** (1996) 519.
- /104/ H. Kamusewitz, M. Schossig-Tiedemann, M. Keller und D. Paul, *Surface Science* **377-379** (1997) 1076.

## **9 Anhang**

### **9.1 Geräteliste**

#### **9.1.1 UF-Apparatur**

- Membrankolbenpumpe, Typ M220, Alldos, Pfilztal
- Pulsationsdämpfer, Druckraum 0,25 L, Ladedruck (N<sub>2</sub>) 1,3 bar und 2,3 bar, Hydac, Sulzbach/Saar
- Feinmeßmanometer, 0 – 10 bar, Wika, Klingenberg
- digitales Manometer, Typ Digibar II, PE 300, 0 – 10 bar, HBM, Darmstadt
- Druckrückhalteventil, 0 – 10 bar, Tescom, Köln
- Leitungsfinefilter, TF, Nupro, 60 µm, Willoughby, Ohio/USA
- UF-Zellen (Eigenbau)
- Magnetrührwerke, Ika, Staufen
- Konduktometer, Typ CG 854, Schott, Hofheim/Ts.
- Leitfähigkeitsmeßzelle, Typ PW 9511/60, Philips, Kassel
- pH-Meter, Typ PHM 62, Radiometer, Villeurbanne/F
- pH-Elektrode, Typ 405-57/165, Einstab-Meßelektrode, Ingold, Greifensee/CH
- Volumenflußmeter, 0 – 60 L h<sup>-1</sup>, Fischer-Porter, Göttingen
- Digitalthermometer, Typ 720, Testo, Lenzkirch

#### **9.1.2 Strömungspotentialapparatur für Durchströmmessungen**

- Membrankolbenpumpe, Typ Primus, Alldos, Pfilztal
- Pulsationsdämpfer, Typ PDS 80, Fülldruck (N<sub>2</sub>) 1,6 bar und 3 bar, Jesco, Wedemark
- Feinmeßmanometer, 0 – 10 bar, Wika, Klingenberg
- Druckrückhalteventil, 0 – 10 bar, Tescom, Köln
- Konduktometer, Typ CG 855, Schott, Hofheim/Ts.
- Leitfähigkeitsmeßzelle, Typ PW 9511/60, Philips, Kassel
- pH-Meter, Typ 526, WTW, Weilheim
- pH-Elektrode, Typ 405-57/165, Einstab-Meßelektrode, Ingold, Greifensee/CH
- Voltmeter, Typ Voltcraft M-3850, Conrad Electronics, Hirschau
- Kryo-/Thermostat, Typ K2RD, mgw Lauda, Königshofen
- Magnetrührwerke, Ika, Staufen
- SP-Meßzelle (Eigenbau)

### 9.1.3 Strömungspotentialapparatur für Überströmmessungen

- variable Kreiselpumpe, Typ 75225-05, Pumpenkopf Serie 120, Cole Parmer, Vernon Hills, Illinois/USA
- kapazitiver Drucksensor, bis 1000 mbar, Genauigkeit 1 mbar, Setra, Acton, Massachusetts/USA
- Konduktometer, Typ LF 535, WTW, Weilheim
- Leitfähigkeitsmeßzelle, Typ PW 9511/60, Philips, Kassel
- pH-Meter, Typ PHM 62, Radiometer, Villeurbanne/F
- pH-Elektrode, Typ 405-57/165, kombinierte Einstab-Meßelektrode, Ingold, Greifensee/CH
- Digitalthermometer, Typ 720, Testo, Lenzkirch
- Kryo-/Thermostat, Typ K2RD, mgw Lauda, Königshofen
- SP-Meßzelle (Eigenbau)
- Magnetrührwerke, Ika, Staufen
- Multimeter, Typ Voltcraft GS 6510, Conrad Electronics, Hirschau
- Voltmeter, Typ Voltcraft M-3850, Conrad Electronics, Hirschau

### 9.1.4 Gelpermeationschromatographie

- HPLC-Pumpe, Typ 880 PU, Jasco, Groß-Umstadt
- Differentialrefraktometer, Typ R 401, Waters, Eschborn
- GPC-Säule, Typ Supreme linear, 1000000, PSS, Mainz
- Probenaufgabeventil, 0,1 L Probenschleife, Knauer, Bad Homburg
- Thermostat, Typ F3-K, Haake, Berlin

### 9.1.5 Kraftfeldmikroskop (mit freundlicher Unterstützung der GKSS)

- Gerät: NanoScope IIIa, Digital instruments, Santa Barbara/USA
- Tip: kommerzielle NANOPROBE cantilever
- Software: Version 4.22

### 9.1.6 Kontaktwinkelmeßapparatur

- videogestütztes optisches Kontaktwinkelmeßgerät, Typ OCA 20, Kontaktwinkelmeßbereich 0 – 180°, Genauigkeit des Videosystems  $\pm 0,1^\circ$ , dataphysics, Filderstadt

### 9.1.7 Sonstige Geräte

- Analysenwaage, Typ 2007 MP 6, Sartorius, Göttingen
- Elix<sup>TM</sup>-Reinwasseranlage, Millipore, Eschborn
- Mikrometerschraube, Typ 350-541, Mitutoyo, Tokyo/JP
- Goniometermikroskop, Typ G 1, Krüss, Hamburg

### 9.2 Chemikalienliste

- Aceton, p. A., Fluka, Buchs/CH
- Chloroform, p. A., Fluka, Buchs/CH
- Dextran T<sub>10</sub>, T<sub>40</sub>, T<sub>70</sub>, Pharmacia, Uppsala/S
- Dextran T<sub>4</sub>, T<sub>8</sub>, T<sub>100</sub>, T<sub>200</sub>, Serva, Heidelberg
- Dinatriumhydrogenphosphat, p. A., Fluka, Buchs/CH
- Dinatriumiminodiacetat, Monohydrat, p. A., Fluka, Buchs/CH
- Glycidylmethacrylat, p. A., Fluka, Buchs/CH
- Hexan, p. A., Baker, Deventer/NL
- Kaliumchlorid, p. a., Fluka, Buchs/CH
- Lithiumchlorid, reinst, Merck, Darmstadt
- Natriumcarbonat, p. A., Fluka, Buchs/CH
- Natriumdihydrogenphosphat, p. A., Fluka, Buchs/CH
- Natriumdithionit, p. A., Fluka, Buchs/CH
- Natriumhypochlorit-Lösung, technisch, 13% aktives Chlor, Heraeus, Hanau
- Natronlauge, 1 N, Bernd Kraft GmbH, Duisburg
- N-Methylpyrrolidon, p. A., Fluka, Buchs/CH
- Oktan, p. A., Baker, Deventer/NL
- Pufferlösung, pH 4 und pH 10, Bernd Kraft GmbH, Duisburg
- Saccharose, reinst, Fluka, Buchs/CH
- Salzsäure, 1 N, Bernd Kraft GmbH, Duisburg
- Sarkosin, p. a., Fluka, Buchs/CH
- Stickstoff, 5.0, Messer-Griesheim, Krefeld
- Taurin, puriss. p. a., Fluka, Buchs/CH
- Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, puriss., Fluka, Buchs/CH
- Trimethylamin 45%, Fluka, Buchs/CH
- Trogamid T, Dynamit Nobel, Troisdorf

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben

Name: Christian Franz Liko  
Wohnort: Schreiberstraße 2, 46514 Schermbeck  
Geburtsdatum: 04.06.1966  
Geburtsort: Herten / NRW  
Familienstand: verheiratet

### Schulbildung

08/1972 – 07/1976 Städtische Gemeinschaftsgrundschule Herten  
09/1976 – 06/1979 Städtische Realschule Herten  
08/1979 – 06/1982 Ernst-Immel-Realschule Marl  
Abschluß: Fachoberschulreife mit Qualifikation  
08/1982 – 06/1985 Geschwister-Scholl-Gymnasium Marl  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

### Grundwehrdienst

10/1985 – 12/1986 Panzerartilleriebataillon 325, Schwanewede

### Studium

10/1986 – 09/1988 Universität GH Essen, Fachrichtung: Maschinenbau  
10/1988 – 03/1996 Universität GH Essen, Fachrichtung: Chemie  
04/1996 – 12/1996 Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie der Universität GH Essen mit dem Thema: *“Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften von Polyamid-Ultrafiltrationsmembranen“*  
01/1997 – 05/2000 Dissertation am Institut für Technische Chemie der Universität GH Essen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Staude